



**UNIwersYTET WARSZAWSKI**

Wydział Chemii



# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr Ewa Monika Sztank

***Równowagi fazowe ciecz-ciecz w  
mieszaninach imidazoliowych cieczy  
jonowych z diolami***

Promotor

Prof. dr hab. Jerzy Szydłowski

Pracownia Radiochemii

# Podziękowania

*Dziękuję Panu Profesorowi  
Jerzemu Szydłowskiemu za  
cenne wskazówki, życzliwość  
oraz przyjazną atmosferę  
sprzyjającą pracy naukowej*

*Dziękuję Pani Doktor Annie  
Makowskiej oraz Pani Doktor  
Agnieszce Siporskiej za  
okazaną pomoc, wszystkie  
rady i wskazówki*

*Dziękuję mgr Paulinie  
Papis oraz mgr  
Katarzynie Kobierskiej za  
wspólnie spędzony czas  
oraz pomoc w każdej  
sytuacji*

*Dziękuję mgr inż. Elenie  
Vadimovnie- Lukoshko z  
Wydziału Chemicznego  
Politechniki Warszawskiej za  
pomoc, życzliwość, cierpliwość  
i poświęcony czas*

*Dziękuję mojemu mężowi  
Grzegorzowi oraz córeczce  
Alicji za miłość, cierpliwość,  
wrozumiałość i radość  
którą mnie obdarowują  
każdego dnia, bez których  
nie byłoby tej pracy*

# Spis treści

<b>1.Wstęp .....</b>	<b>3</b>
1.1 Wprowadzenie .....	3
1.2 Naukowy cel pracy .....	5
<b>2.Przegląd literaturowy .....</b>	<b>6</b>
2.1 Charakterystyka cieczy jonowych .....	6
2.1.1 Budowa i podział cieczy jonowych .....	8
2.1.2 Właściwości cieczy jonowych .....	12
2.1.3 Wpływ cieczy jonowych na środowisko naturalne oraz człowieka .....	16
2.1.4 Zastosowanie cieczy jonowych .....	18
2.1.5 Synteza cieczy jonowych .....	24
2.1.6 Zmiana właściwości cieczy jonowych pod wpływem zanieczyszczeń .....	27
2.2 Mieszalność cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami .....	30
2.3 Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach dwuskładnikowych (LLE) .....	34
2.3.1 Właściwości układów pobliżu punktu krytycznego. Równanie skalujące stanu .....	41
2.3.2 Równanie korelacyjne. Równanie NRTL (ang. Non Random Two Liquids) .....	42
<b>3.Część eksperymentalna .....</b>	<b>45</b>
3.1 Badane substancje .....	45
3.2 Wyznaczanie krzywej mieszalności .....	50
3.3 Oszacowanie błędu pomiarowego .....	51
3.4 Zbadane układy .....	54
3.5 Wyniki pomiarów .....	57
3.6 Otrzymane diagramy fazowe .....	66

3.7 Parametry krytyczne mieszalności badanych cieczy jonowych z diolami .....	81
3.8 Dyskusja otrzymanych wyników .....	83
3.8.1 Wpływ struktury kationu heksafluorofosforanowych i imidkowych cieczy jonowych na mieszalność z diolami .....	83
3.8.1.1 Mieszalność z etano-1,2-diolem .....	83
3.8.1.2 Mieszalność z heksano-1,2-diolem i oktano-1,2-diolem .....	85
3.8.1.3 Zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności cieczy jonowych z anionem $[\text{PF}_6]^-$ i $[\text{NTf}_2]^-$ od stosunku objętości molowych dioli do objętości molowych kationów cieczy jonowych. Wpływ rodzaju diolu oraz długości łańcucha kationu cieczy jonowej na mieszalność .....	86
3.8.2 Wpływ rodzaju anionu cieczy jonowej ( $[\text{PF}_6]^-$ , $[\text{NTf}_2]^-$ , $[\text{BF}_4]^-$ ) na mieszalność z diolami .....	90
3.8.3 Wpływ struktury dioli na mieszalność z cieczami $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ i $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .....	94
3.8.3.1 Mieszalność cieczy jonowych z izomerami propanodiolu .....	94
3.8.3.2 Mieszalność cieczy: $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$ , $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ z izomerami butanodiolu .....	97
3.8.3.3 Mieszalność z diolami wicynalnymi (1,2-diolami) .....	101
3.8.3.4 Mieszalność z diolami terminalnymi (1, $\omega$ -diolami) .....	107
3.8.4 Porównanie mieszalności omawianych cieczy jonowych z 1,2-diolami, 1, $\omega$ -diolami oraz alkoholami monohydroksylowymi .....	111
3.8.5 Przykład korelacji równowagi ciecz-ciecz w wybranych układach za pomocą modelu NRTL.....	113
3.9 Podsumowanie .....	115
<b>4. Bibliografia .....</b>	<b>117</b>

# 1. *Wstęp*

## 1.1. *W*prowadzenie

Planowanie każdego procesu technologicznego i chemicznego wymaga znalezienia związków chemicznych, które będą łatwe w otrzymaniu, izolacji i oczyszczaniu. Ważny jest również czynnik ekonomiczny. To on decyduje o podjęciu prac badawczych i wdrożeniowych. Dlatego też już od kilkunastu lat obserwuje się na rynku chemicznym narastające zainteresowanie cieczami jonowymi (ang. Ionic Liquids, ILs). Są to sole, których wartość temperatury topnienia jest niższa niż  $373,15\text{K}^{(1)}$ . Te coraz bardziej powszechne rozpuszczalniki mają niezwykle ciekawe właściwości, np. niską lotność, stabilność termiczną powyżej  $450\text{K}$ , dużą pojemność cieplną czy szeroki zakres temperatury stanu ciekłego.

Co roku przybywa wiele pomysłów na wykorzystanie cieczy jonowych. Nic dziwnego, gdyż jako prawie nielotne związki, ciecze jonowe mogą być idealnymi zamiennikami klasycznych, lotnych rozpuszczalników organicznych. To oczywiście daje duże szanse na rozwiązanie problemów związanych z niekorzystnym oddziaływaniem przemysłu chemicznego na środowisko naturalne.

W laboratoriach i ośrodkach przemysłowych badane są takie właściwości cieczy jonowych jak: lepkość, gęstość, temperatura topnienia, a także ich mieszalność z innymi substancjami. W zależności od budowy kationów oraz anionów cieczy jonowych, ich właściwości zmieniają się w szerokim zakresie.

Z tego względu ciecze jonowe nazywane są rozpuszczalnikami projektowalnymi. Planowanie procesów technologicznych z użyciem cieczy jonowych możliwe jest dzięki tworzeniu coraz szerszej bazy danych doświadczalnych, w tym przede wszystkim informacji dotyczących właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych cieczy jonowych oraz ich dwu- i trójskładnikowych mieszanin z innymi substancjami.

Badanie fizykochemicznych i termodynamicznych właściwości niskotemperaturowych cieczy jonowych, a zwłaszcza ich mieszalności z innymi substancjami, jest bardzo ważne. Wiedza na temat równowag fazowych cieczy jonowych jest konieczna w celu efektywnego wykorzystania ich jako rozpuszczalników, np. w ekstrakcji ciecz-ciecz. Niezwykle mała prężność par w szerokim zakresie temperatur oraz wysoka termiczna stabilność, odróżniające ciecze jonowe od konwencjonalnych rozpuszczalników, powodują coraz częstsze zastosowanie tych związków jonowych w procesach separacyjnych.

## 1.2. Naukowy cel pracy

W pracy tej zostały zbadane mieszalności cieczy jonowych z wybranymi diolami. Na podstawie skonstruowanych diagramów fazowych zostały wyznaczone parametry krytyczne tych układów za pomocą programu Sigma Plot.

Diole, zaliczane do alkoholi polihydroksylowych, są bardzo ważnymi składnikami kosmetyków, żywności, paliw, leków oraz monomerów. Z uwagi na wysokie temperatury wrzenia alkoholi polihydroksylowych, a także częstą potrzebę powtarzania procesu, konwencjonalna technika destylacji prowadząca do wydzielenia dioli z roztworów wodnych, wymaga zużycia dużych ilości energii i charakteryzuje się niewystarczającą wydajnością. Z tych względów poszukuje się nowych, ekologicznych i szybkich metod separacyjnych. Wykorzystanie cieczy jonowych do wydzielania dioli z mieszanin ciekłych może przyczynić się w przyszłości do opracowania najlepszej metody ekstrakcyjnej, prowadzącej do odzyskiwania dioli z mieszanin wieloskładnikowych.

Wyniki badań przedstawione w pracy mają fundamentalne znaczenie dla poszerzenia wiedzy z zakresu mieszalności cieczy jonowych z diolami i pozwoliły na wielopłaszczyznową interpretację wyników. Ciecze jonowe zbudowane są z dużych niesymetrycznych kationów oraz zwykle dużo mniejszych anionów. Niezwykła mnogość i różnorodność jonów budujących ciecze jonowe, daje możliwość obserwacji jak zmieniają się parametry krytyczne ich mieszalności z diolami wraz ze zmianą długości łańcucha bocznego kationu cieczy jonowych oraz w zależności od rodzaju anionu. Również budowa cząsteczek dioli, pozwala na obserwację zmiany parametrów krytycznych mieszalności wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego alkoholu, w zależności od liczby grup hydroksylowych oraz miejsca ich podstawienia.

W badaniach wykorzystane były ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym z trzema różnymi anionami:  $\text{PF}_6^-$  (heksafluorofosforanowym),  $\text{BF}_4^-$  (tetrafluoroboranowym) oraz  $\text{NTf}_2^-$ , bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym.

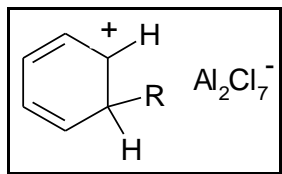


## 2. *Przegląd literaturowy*

### 2.1. Charakterystyka cieczy jonowych

Ciecze jonowe to sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C<sup>(1)</sup>. Rozpuszczalniki te występują w postaci ciekłej w niskich temperaturach, a nawet w temperaturze pokojowej (ang. Room Temperature Ionic Liquids, RTILs). Jony, wchodzące w skład cieczy jonowych, mają duży promień jonowy i często charakteryzuje je niski stopień symetrii. Jony te rozmieszczone są w większej objętości, a wskutek rezonansu ładunek kationu może być rozmyty pomiędzy kilka atomów. Te czynniki powodują obniżenie energii sieci krystalicznej, co z kolei powoduje obniżenie energii topnienia związku<sup>(2)</sup>.

Niewątpliwie coraz większa świadomość człowieka na temat potrzeby dbania o zdrowie, a także środowisko naturalne sprawiła, że zaczęto poszukiwać bezpiecznych oraz mniej toksycznych substancji. Badania nad strukturą, właściwościami i wykorzystaniem cieczy jonowych trwają od kilkunastu lat, ale ciecze jonowe nie są nowymi związkami. Doniesienia na temat pierwszej cieczy jonowej pochodzą już z XIX wieku, kiedy w reakcji Friedel’a-Crafts’a po raz pierwszy otrzymano tak zwany „czerwony olej” (rys.2.1.1). Nie posiadano jednak jeszcze odpowiednich metod analitycznych mogących zidentyfikować jego strukturę. Udało się to dopiero wtedy, gdy dostępna zaczęła być spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)<sup>(3)</sup>.



Rys. 2.1.1 „Czerwony olej”

Ray i Rakshit otrzymali w 1911 roku azotan(III)etyloamoniowy, dimetyloamoniowy oraz trimetyloamoniowy. Sole te były jednak nietrwałe i spontanicznie się rozpadały<sup>(4)</sup>. Pierwszą stabilną protonową ciecz jonową otrzymał w 1914 roku P. Walden<sup>(5)</sup>. Sól ta została otrzymana przez neutralizację etyloaminy za pomocą kwasu azotowego(V). Powstający produkt miał temperaturę topnienia wynoszącą 12°C.

W 1951 roku Hurley i Wier opisali w swoich pracach mieszaninę bromku 1-etylopirydyniowego oraz chlorku glinu w różnych proporcjach<sup>(6),(7)</sup>. Wadą pirydyniowych cieczy jonowych otrzymywanych w ten sposób jest jednak ich wrażliwość na kontakt z wodą, podczas którego zachodzi hydroliza i wydzielą się gazowy chlorowódór.

Badania nad nowymi elektrolitami zastępującymi stopione sole w bateriach cieplnych zostały zainicjowane w Air Force Academy w Colorado Springs w roku 1963 przez dr Lowell A. Kinga. Wspaniale nadawały się do tego chlorogliniany w formie eutektycznej mieszaniny  $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ . W 1989 roku Jones i Blomgren zastosowali jako elektrolity ciekłe w bardzo niskich temperaturach, mieszaniny chlorku fenylotrimetyloamoniowego oraz chlorku glinu. Elektrolit otrzymany przez nich charakteryzował się przewodnictwem właściwym na poziomie  $10^{-3}$  do  $10^{-4}$  S/cm oraz oknem elektrochemicznym rzędu 3V<sup>(8)</sup>.

W Air Force Academy, odbywający staż naukowy, M. Zaworotko otrzymał ciecze jonowe nowej generacji. Były to sole 1,3-dialkiloimidazoliowe z anionami  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>(3)</sup>. Sole te mają wspaniałe właściwości: są ciekłe w temperaturze pokojowej oraz stabilne w kontakcie z wodą i powietrzem. Publikacja prof. K. Seddon’a z 1996 r.<sup>(9)</sup>, pokazuje jak przełomowe stało się odkrycie cieczy jonowych. Profesor Seddon zwrócił uwagę słuchaczy na tę grupę związków podczas konferencji w Zürichu w 1998 roku pt.: *Molten salt chemistry and technology*.

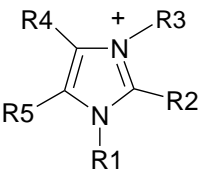
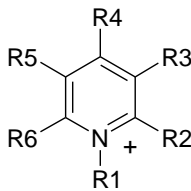
Ciecze jonowe stają się obecnie przedmiotem intensywnych badań, a liczba publikacji dotyczących tych związków rośnie lawinowo. Od kilku lat na Wydziale Chemii UW w Pracowni Radiochemii, prowadzone są badania fizykochemiczne z zastosowaniem cieczy jonowych, w tym badania równowag fazowych ciecz-ciecz cieczy jonowych opartych na kationie imidazoliowym z alkoholami mono- i polihydroksylowymi. Dotychczas ukazały się trzy publikacje dotyczące mieszalności cieczy jonowych z alkoholami polihydroksylowymi<sup>(11),(12),(13)</sup>.

### 2.1.1.1. **B**udowa i podział cieczy jonowych

Ciecze jonowe są związkami jonowymi wykazującymi skłonność do tworzenia struktur metastabilnych (przechłodzonych cieczy oraz stanów szklistych). Charakterystyczny stan skupienia cieczy jonowych, odróżnia tę grupę związków od soli nieorganicznych, mających wysokie temperatury topnienia (temperatura topnienia NaCl wynosi powyżej 800°C). Kation cieczy jonowej ma charakter organiczny. Jest zazwyczaj duży i niesymetryczny, natomiast anion może być organiczny jak i nieorganiczny. Taka budowa tych związków sprawia, że ciecze jonowe są zwane rozpuszczalnikami „projektowanymi”. Liczba możliwych kombinacji kation-anion wynosi  $10^{18}$ , choć nie każda kombinacja musi dać ciecz jonową<sup>(14)</sup>. Ważne jest jednak to, że tak duża możliwość połączeń daje szansę znalezienia związku, który będzie wykazywał pożądane właściwości i znajdzie zastosowanie w praktyce.

Wciąż rosnące zainteresowanie środowisk naukowych oraz instytucji przemysłowych cieczami jonowymi sprawia, że grupa ta wciąż powiększa się o nowe związki. Konieczne było wprowadzenie podziału cieczy jonowych ze względu na rodzaj kationu i anionu, jak również stan skupienia cieczy jonowych. Ze względu na rodzaj kationu dokonano najbardziej popularnego i uproszczonego podziału. Wyróżnia się w nim sole amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe, imidazoliowe i pirydyniowe. Rzadziej wymienia się ciecze piperydyniowe oraz morfoliniowe<sup>(15)</sup>. Przykładowe kationy cieczy jonowych przedstawiono w tabeli 2.1.1.

Tab. 2.1.1 Najważniejsze kationy cieczy jonowych

Nazwa kationu	Struktura
amoniowy	$\begin{array}{c} \text{R3} \\   \\ \text{R4} - \text{N}^+ - \text{R2} \\   \\ \text{R1} \end{array}$
imidazoliowy	
pirydyniowy	
fosfoniowy	$\begin{array}{c} \text{R3} \\   \\ \text{R4} - \text{P}^+ - \text{R2} \\   \\ \text{R1} \end{array}$
sulfoniowy	$\begin{array}{c} \text{R2} \\   \\ \text{R3} - \text{S}^+ - \text{R1} \end{array}$

Zaznaczone w powyższej tabeli grupy R1, R2, R3, R4, R5, R6 mogą być protonem lub grupą alkilową, a także innymi grupami np. alkoksymetylową czy alkilotiometylową.

Obecnie najczęściej wykorzystywane są ciecze oparte na kationach: amoniowym, imidazoliowym, pirydynowym i fosfoniowym. Rzadziej wykorzystuje się sulfoniowe ciecze jonowe ze względu na trudność w syntezie. W pracy tej wykorzystywane do badań są imidazoliowe ciecze jonowe. Pierścień imidazolu ma płaską strukturę, dzięki czemu łatwo można zachować symetrię w cząsteczce, gdy grupy R1 i R2 są identyczne. O asymetryczności kationu decyduje różnica w budowie pomiędzy alkilami R1 i R2. Niektórzy twierdzą, że to właśnie ta asymetryczność gwarantuje niską temperaturę topnienia cieczy jonowych. Otrzymano ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym, które są cieczami w temperaturze pokojowej<sup>(16),(17)</sup>.

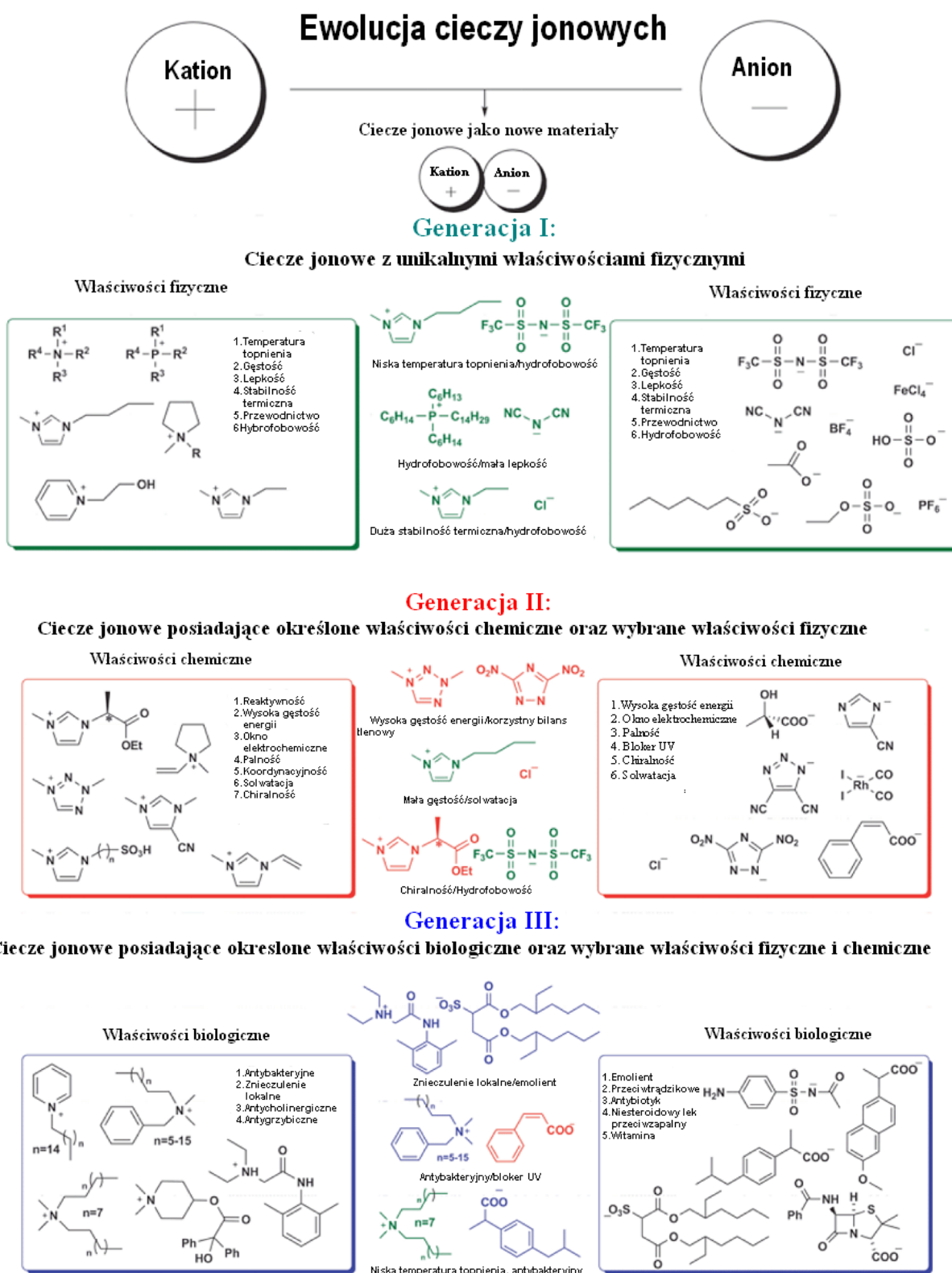
Anion cieczy jonowej może mieć charakter nieorganiczny lub organiczny. W tabeli 2.1.2 przedstawiono typowe aniony cieczy jonowych.

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

**Tab. 2.1.2 Typowe aniony cieczy jonowych**

Aniony		
nieorganiczne		organiczne
O budowie prostej	O budowie złożonej	
	jednordzeniowe	wielordzeniowe
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{SbF}_6^-$ , $\text{ZnCl}_3^-$ , $\text{CuCl}_2^-$ , $\text{SnCl}_3^-$ , $\text{AlCl}_4^-$ , $\text{NH}_2^-$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , $\text{Fe}_2\text{Cl}_{10}^-$ , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)^-$ , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ , $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,

Wiedza na temat cieczy jonowych pozwoliła podzielić je na trzy generacje<sup>(18)</sup>. Do pierwszej grupy zalicza się projektowalne ciecz jonowe posiadające unikalne właściwości fizyczne. Przykładem związku należącego do tej grupy jest bis(trimetylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, który jest hydrofobowy i charakteryzuje się niską temperaturą topnienia, a także dicyjanoimidek tetrade cylotriheksylofosfoniowy posiadający niską lepkość. Do drugiej generacji należą ciecz jonowe posiadające określone właściwości chemiczne i wybrane właściwości fizyczne. Przykładem cieczy jonowej znajdującej się w tej grupie jest 3,5-dinitro-1,2,4-triazolan 1,3-dimetylotetrazolinowy, który posiada dużą gęstość energii oraz korzystny bilans tlenowy oraz bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 3-(1-metylo)propylo-1-metyloimidazoliowy. Ciecz ta jest chiralna oraz hydrofobowa. Trzecia generacja składa się z cieczy jonowych posiadających określone właściwości biologiczne oraz wybrane właściwości chemiczne i fizyczne. Przykładem jest 1,4-bis[(2-etyloheksylo)oksy]-1,4-dioksobutano-2-sulfonian dietylo[(2,6-dimetylo-fenylo)acetamido]amoniowy, który wywołuje znieczulenie lokalne oraz bardzo dobrze nawilża skórę.



Rys.2.1.2 Ewolucja cieczy jonowych. Podział na trzy generacje<sup>(18)</sup>.

### 2.1.2. Właściwości cieczy jonowych

Znana jest ogromna liczba soli nieorganicznych, mogących być prekursorami cieczy jonowych. Jak już wspomniano, ciecze jonowe uważa się za rozpuszczalniki „projektowalne”. Dzięki charakterystycznemu połączeniu anionu i kationu, można kontrolować właściwości fizyczne cieczy jonowych oraz otrzymać ciecz pożądaną w danym procesie chemicznym.

Różnice między właściwościami klasycznych rozpuszczalników a cieczy jonowych są dość znaczne. Ciecze jonowe posiadają zdolności katalityczne możliwe do kontrolowania, mogą być związkami optycznie czynnymi a ich chiralność jest bardzo ważna podczas prowadzenia wielu syntez organicznych. Ciecze jonowe w porównaniu z wieloma znanymi rozpuszczalnikami mają znikomą prężność par, są zwykle niepalne oraz wykazują silne właściwości solwatacyjne. Niestety problemem w wykorzystaniu cieczy jonowych na szeroką skalę w procesach przemysłowych jest ich wysoka cena. Wydaje się mało prawdopodobne aby ich cena spadła w przyszłości na tyle, by mogły być stosowane również poza laboratoriami naukowymi<sup>(19)</sup>.

Za ciecz jonową uznaje się sól, która ma niską temperaturę topnienia (poniżej 100°C) i to właśnie temperatura topnienia stała się parametrem, który pozwala zakwalifikować nowo powstałą ciecz do danej grupy cieczy jonowych. Na temperaturę topnienia imidazoliowych cieczy jonowych wpływa rodzaj anionu, jak również długość podstawnika alkilowego. W tabeli 2.1.3 przedstawiono jak wpływa rodzaj anionu na temperaturę topnienia cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym<sup>(20),(21)</sup>.

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Tab. 2.1.3 Temperatury topnienia cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym i różnymi anionami<sup>(20),(21)</sup>.

anion	Temperatura topnienia [°C]
$\text{BF}_4^-$	15
$\text{PF}_6^-$	62
$\text{NO}_3^-$	38
$\text{AlCl}_4^-$	7
$\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	-3
$\text{N}(\text{CN})_2^-$	-21
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	-9

Zbadano, że wraz ze wzrostem masy molowej tetrafluoroboranów i heksafluorofosforanów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, temperatury topnienia spadają aż do pewnej, określonej wartości, a następnie wraz ze wzrostem masy rosną. Jest to odwrotna zależność niż w przypadku innych związków organicznych. Wykazano również, że cieczy jonowe posiadające w podstawniku alkilowym więcej niż 8 atomów węgla, mogą tworzyć fazy ciekłokrystaliczne<sup>(22),(23)</sup>.

Cieczy jonowe charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną, chemiczną i elektrochemiczną w szerokim zakresie temperatur. Przedział temperatur, w którym większość cieczy wykazuje dużą stabilność termiczną sięga nawet 400°C. Dla danego typu anionu, wpływ kationu jest niewielki na zmianę temperatury rozkładu termicznego. To sugeruje, że stabilność zależy od anionu i maleje w kierunku:  $[\text{NTf}_2]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > \text{halogenki}^{(14)}$ . W tabeli 2.1.4 przedstawiono temperatury rozkładu cieczy 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych<sup>(24)</sup>.

Tab. 2.1.4 Temperatury rozkładu cieczy 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych

Aniony	Temperatura rozkładu [°C]
tetrafluoroborany, trifluorometylosiarczany (VI)	280-320
heksafluorofosforany, tetrafenyloborany	360-400
bis(trifluorometylosulfonyl)imidki	420-450



Niewielki wpływ na temperaturę rozkładu cieczy jonowych ma zmiana długości podstawnika w kationie cieczy jonowej<sup>(14)</sup>. Podobnie niewielkie znaczenie ma rodzaj kationu: amoniowy, imidazoliowy czy pirydyniowy. Dużo wolniej natomiast przebiega rozkład cieczy fosfoniowych, przez co są one na ogół stabilne termicznie<sup>(24)</sup>.

W porównaniu ze znanymi rozpuszczalnikami, ciecze jonowe wykazują duże wartości lepkości. Lepkość cieczy jonowych mieści się na ogół w przedziale pomiędzy 0,01 a 0,5 Pa·s<sup>(25)</sup> i zależy ona głównie od symetrii nieorganicznych anionów cieczy jonowych. W temperaturze 20°C lepkość bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego wynosi 0,034 Pa·s (lepkość wody w tej samej temperaturze wynosi 0,001 Pa·s, a toluenu 0,00059 Pa·s). Najniższą odnotowaną lepkość ma dicyjanoimidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Lepkość cieczy jonowych rośnie wraz ze wzrostem długości podstawnika. Homologi, które zawierają do 8 atomów węgla w łańcuchu alkilowym są cieczami newtonowskimi, a ich lepkość dynamiczna jest stała w danych warunkach ciśnienia oraz temperatury. Cieczami nienewtonowskimi są sole zawierające więcej niż 12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Lepkość cieczy jonowych, podobnie jak i innych substancji, zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury.

W literaturze można znaleźć opis przebiegu zmian lepkości cieczy 4-benzylo-4-metylomorfoliniowych o różnych anionach takich jak: salicylan, maleinian, wodorosiarczan(VI), 2-etylobutanian, heksanian, mleczan czy octan<sup>(26)</sup>. Lepkość tego typu cieczy jonowych w temperaturze 20°C mieści się w zakresie pomiędzy 0,33 a 143,64 Pa·s i silnie zależy od rodzaju anionu oraz temperatury. W temperaturze 30°C salicylan 4-benzylo-4-metylomorfoliniowy ma lepkość równą 30 Pa·s, natomiast w temperaturze wyższej o 20°C jego lepkość spada do 2,5 Pa·s. Zależność ta nie jest prostoliniowa. Spadek temperatury o 5°C (z 25°C do 20°C) w przypadku heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, powoduje wzrost lepkości o 27%<sup>(27)</sup>.

Na zmianę lepkości cieczy jonowych drastycznie wpływa dodatek wody lub rozpuszczalnika organicznego. Najsilniej lepkość układu zmienia dodatek soli nieorganicznej. W tetrafluoroboranie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym już 2% wody redukuje lepkość o 50%<sup>(27)</sup>.

Innym czynnikiem wpływającym na lepkość cieczy jonowych jest symetria nieorganicznych anionów. Lepkość maleje w szeregu<sup>(28)</sup>:  $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{NTf}_2]^-$ .

Najważniejsze właściwości cieczy jonowych zostały zgrupowane i przedstawione na rysunku 2.1.3.

### Biologiczne właściwości cieczy jonowych:

1. Wykazują aktywność wobec bakterii i grzybów
2. Balsamują tkanki
3. Konserwują drewno i papier
4. Są bardzo dobrym zamiennikiem formaliny – utrwalają tkanki miękkie
5. Modyfikują powierzchnię krzemionki.

### Fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych

1. Są związkami polarnymi, ciekłymi w temperaturze poniżej 100°C
2. Są stabilne termicznie
3. Są niepalne, mają niskie prężności par w temperaturze pokojowej
4. Mogą być hydrofilowe jak i hydrofobowe
5. Zachowują aktywność katalityczną (kompleksy metali przejściowych)
6. Zachowują aktywność enzymów i rozpuszczają je
7. Wykazują działanie katalityczne  $[Al_x Cl_{3x+1}]$
8. Zwilżają powierzchnię metali, polimerów i minerałów
9. Ekstrahują związki siarki z oleju napędowego
10. Przewodzą prąd i charakteryzują się dużym oknem elektrochemicznym
11. Mogą być związkami czynnymi optycznie
12. Lepkość: 0,021-200 Pa·s
13. Gęstość: 0,8-3,3 g/cm<sup>3</sup>
14. Współczynnik załamania światła: 1,5-2,2

Rys. 2.1.3 Najważniejsze właściwości cieczy jonowych

### 2.1.3. **Wpływ cieczy jonowych na środowisko naturalne oraz człowieka**

Ogromne zainteresowanie właściwościami cieczy jonowych, zrodziło się z coraz większej społecznej świadomości ekologicznej i potrzeby znalezienia sposobów na prowadzenie procesów chemicznych, które minimalizowałyby towarzyszące im zagrożenia związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. W większości syntez organicznych i procesów chemicznych stosuje się rozpuszczalniki, których rolą jest homogenizacja mieszaniny jak również łatwiejsza kontrola procesu cieplnego reakcji chemicznej. Niekiedy również rozpuszczalnik ma ukierunkować przebieg reakcji na powstanie określonego produktu. Wymagania dotyczące ochrony środowiska formułowane są zgodnie z zasadami „zielonej chemii”<sup>(29)</sup>. Konieczne stało się zastępowanie powszechnie stosowanych lotnych rozpuszczalników (ang. Volatile Organic Compounds, VOC), takimi, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska<sup>(30)</sup>.

Ciecze jonowe są mediami reakcyjnymi niepowodującymi rozprzestrzeniania się szkodliwych odpadów, dlatego też zostały okrzyknięte „zielonymi rozpuszczalnikami”. Określenie to pojawiło się w literaturze głównie dlatego, że ciecze jonowe są nietlotne lub bardzo słabo lotne (mają niezwykle niskie prężności par), dzięki czemu zminimalizowane jest ryzyko wnikania szkodliwych oparów przez układ oddechowy człowieka, a tym samym narażenie ludzi na choroby<sup>(31)-(35)</sup>. Ciecze jonowe uważa się za przyjazne dla środowiska, a ponadto podkreśla się duże możliwości zastępowania nimi konwencjonalnych, organicznych rozpuszczalników<sup>(36),(37)</sup>. Aby wprowadzić do przemysłu i obrotu handlowego ciecze jonowe na dużą skalę, trzeba najpierw przeprowadzić szereg badań.

Jednak nazywanie wszystkich cieczy jonowych „zielonymi rozpuszczalnikami” jest sporym nadużyciem. Niestety istnieje wiele doniesień literaturowych dotyczących określenia potencjalnej toksyczności cieczy jonowych dla ekosystemów wodnych (słodkowodnych i morskich)<sup>(31),(35),(38)-(43)</sup>. Wiele cieczy jonowych bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, co jest właściwością pożądaną w przemyśle chemicznym, jednak z drugiej strony może zwiększać prawdopodobieństwo występowania tych soli w ciekach wodnych, zbiornikach i wodach gruntowych na skutek zrzutu ścieków zawierających te związki chemiczne. Wówczas ciecze jonowe, które są stabilne w wodzie oraz w większości przypadków ulegają powolnej biodegradacji, mogą przez dość długi czas być obecne w takim środowisku. Ciecze jonowe wykazujące dużą stabilność w wodzie mogą oddziaływać na elementy ekosystemu wodnego bądź wnikać do poszczególnych elementów łańcuchów troficznych<sup>(31),(38)-(41),(44),(45)</sup>.

Z tego właśnie względu w dostępnej literaturze można znaleźć doniesienia o badaniach toksyczności dla roślin wodnych, a głównie glonów<sup>(38),(41),(46),(47)</sup>, bezkręgowców<sup>(38),(41),(43),(45)</sup> czy planktonu<sup>(35),(40),(42)-(44)</sup>. Wyniki badań przedstawionych w tych pracach wskazują na to, że ciecze jonowe wcale nie są takie przyjazne środowisku. Liczba tych związków szacowana jest na  $10^8$  i wykazuje toksyczność dla wszystkich elementów ekosystemów wodnych. Wielkość tego toksycznego oddziaływania zależy od struktury cieczy jonowej, jej stężenia, ale także od cech gatunkowych i genetycznych poszczególnych organizmów, jak również innych ksenobiotyków występujących w naturalnym środowisku. Istnieją również badania, w których zostało wykazane, że niektóre ciecze jonowe charakteryzują się często nawet większym działaniem toksycznym niż tradycyjnie wykorzystywane rozpuszczalniki organiczne, które mają być wycofane z użycia<sup>(31),(35),(38),(41)</sup>. Ciecze jonowe mogą również trafić do środowisk glebowych jako odpady poprodukcyjne i również dla nich stanowić zagrożenie. Dlatego konieczne jest określenie skali oddziaływania tych soli na poszczególne elementy środowiska glebowego czy też na wzrost i rozwój roślin zielonych<sup>(48)-(52)</sup>. Stopień tego oddziaływania zależy podobnie jak w przypadku ekosystemów wodnych od struktury i stężenia cieczy jonowych, jak również od właściwości sorpcyjnych gleby i zawartości w niej substancji organicznych. Wszystkie powyższe doniesienia literaturowe wskazują na to, że nie powinno się klasyfikować wszystkich cieczy jonowych do grupy „zielonych rozpuszczalników”, lecz z całej gamy wybrać jedynie te, których niekorzystne oddziaływanie na środowisko naturalne jest jak najmniej<sup>(38),(41),(53),(54)</sup>.

### 2.1.4. Zastosowanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe, w formie soli chloroglinianowych, były początkowo wykorzystywane przez elektrochemików jako elektrody do ogniw o dużej gęstości energii<sup>(55)</sup>. Chlorogliniany stosowano również jako kąpiele elektrolityczne do nanoszenia glinu i jego stopów, jak również innych metali, a otrzymywane w taki sposób powłoki były zwarte, gładkie i odporne na korozję<sup>(56)</sup>. Ciecze jonowe z anionem chloroglinianowym są bardzo wrażliwe na działanie wody i powietrza. Jest to przyczyną ograniczonej możliwości ich stosowania. Otrzymanie nowej generacji cieczy jonowych zbudowanych z anionów, które zapewniają niewrażliwość cieczy jonowych na działanie wody i powietrza, stało się ogromnym postępem<sup>(57)</sup>.

Ciecze jonowe zawierające słabo kompleksujące aniony, takie jak: tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforanowy i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, zostały wykorzystane jako elektrolity w wysokonapięciowych kondensatorach elektrochemicznych<sup>(58)</sup>.

Właściwości antyelektrostatyczne wykazują amoniowe ciecze jonowe<sup>(59)</sup> i mogą być wykorzystywane jako antyelektrostatyki zewnętrzne i wewnętrzne. Takie właściwości cieczy jonowych pozwalają na wykorzystanie ich przy impregnacji drewna. Samo drewno nie posiada właściwości elektrostatycznych, ale zaimpregowanie go cieczami jonowymi pozwala na obniżenie oporności i wzrost przewodnictwa elektrycznego<sup>(60),(61)</sup>.

W tabeli 2.1.5 zostały przedstawione przykłady zastosowań cieczy jonowych w elektrochemii. Scharakteryzowano typowe elektrolity wodne tj. kwas siarkowy(VI), wodorotlenek potasu oraz chlorek amonu, a także przykładowe zastosowania elektrolitów opartych o roztwory cieczy jonowych w rozpuszczalnikach organicznych<sup>(62)</sup>.

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Tab.2.1.5 Przykłady zastosowań cieczy jonowych w elektrochemii. [Et<sub>4</sub>N] – kation tetraetyloamoniowy, [EtMeIm] – kation 3-etylo-1-metyloimidazoliowy

Elektrolit (Stężenie)	Rozpuszczalnik	Przewodnictwo mS/cm	Zastosowanie
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30% wag.)	woda	730	akumulator kwasowo-ołowiowy
KOH (29,4% wag.)	woda	540	akumulator zasadowy
NH <sub>4</sub> Cl (25% wag.)	woda	400	ogniwo Leclanch'e
LiPF <sub>6</sub> (1mol/dm <sup>3</sup> )	węglan etylu, 1,2-dimetoksyetan (1:1)	16,6	akumulator jonowo-litowy
[Et <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ] (1mol/dm <sup>3</sup> )	acetonitryl	60	Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej(ang. DLEC- <i>double-layer electrochemical capacitor</i> )
[Et <sub>4</sub> N][BF <sub>4</sub> ] (0,65mol/dm <sup>3</sup> )	węglan propylenu	10,6	Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej
[EtMeIm][BF <sub>4</sub> ] (2mol/dm <sup>3</sup> )	acetonitryl	47	Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej
[EtMeIm][BF <sub>4</sub> ] (2mol/dm <sup>3</sup> )	węglan propylenu	16	Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej

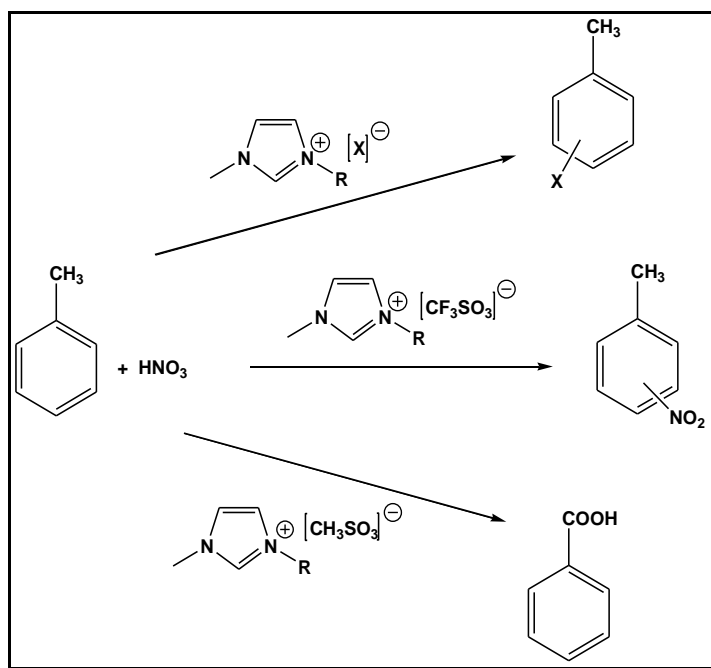
Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych jako kondensatorów dotyczą także wielu innych dziedzin przemysłu chemicznego, tj:

- chemicznych źródeł prądu z cieczą jonową (ogniwa elektrochemiczne, ogniwa fotoelektrochemiczne, ogniwa paliwowe)<sup>(62),(63)</sup>.
- bioelektrochemii cieczy jonowych (reakcje enzymatyczne, zachowanie biocząsteczek, rozpuszczanie biomateriałów, reakcje redoks białek)<sup>(64),(65)</sup>.
- syntezy elektrochemicznej (reakcje organiczne i nieorganiczne, otrzymywanie polimerów)<sup>(64),(66)</sup>.

- analizy elektrochemicznej (sensory oraz biosensory z cieczą jonową)<sup>(67)</sup>.
- procesów separacji elektrochemicznej (wyzdzielanie metali, otrzymywanie powłok metalicznych)<sup>(68)</sup>.

Ciecze jonowe ze względu na swoje właściwości, rozpuszczają wiele różnych związków chemicznych, a także same się rozpuszczają w wielu rozpuszczalnikach. To dlatego prowadzi się badania w zakresie ich roli jako mediów reakcyjnych, także w procesach separacji<sup>(69)</sup>. Wykazano, że w cieczy jonowej można prowadzić wiele reakcji organicznych, a także prowadzić reakcję chemiczną oraz proces separacji jednocześnie<sup>(69)</sup>. Ciecz jonowa może być dobrym medium reakcji substytucji nukleofilowej, addycji elektrofilowej, a także substytucji elektrofilowej<sup>(70),(71)</sup>.

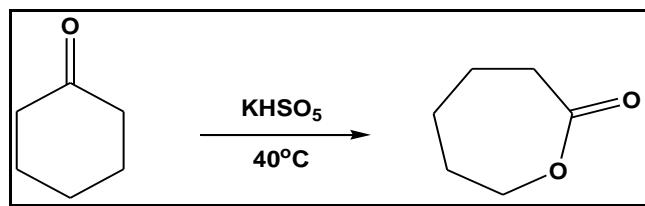
Szczegółowe badania potwierdziły, że typowa reakcja organiczna przebiegająca pomiędzy toluenem, a kwasem azotowym może mieć różny przebieg w zależności od rodzaju zastosowanej cieczy jonowej. Prowadzenie reakcji w trzech różnych cieczach jonowych, prowadzi do otrzymania trzech różnych produktów. Godny uwagi jest fakt, że każda z tych trzech reakcji przebiega z niewiarygodnie wysoką wydajnością, wynoszącą 99%<sup>(72)</sup>. Schemat reakcji pomiędzy toluenem a kwasem azotowym(V) został przedstawiony na rysunku 2.1.4.



Rys. 2.1.4 Schemat reakcji pomiędzy toluenem a kwasem azotowym (V) oraz trzy możliwe produkty w zależności od zastosowanej cieczy jonowej

Ciecze jonowe zostały wykorzystane jako rozpuszczalniki w wielu ważnych reakcjach organicznych tj. reakcja Diels'a-Alder'a<sup>(73)</sup>, kondensacji Knoevenagel'a<sup>(74)</sup>, reakcji alkirowania Friedl'a-Crafts'a<sup>(75)</sup>, reakcji Hecka<sup>(76)</sup>, Suzuki<sup>(77)</sup>, addycji Michael'a<sup>(78)</sup>, reakcji hydroestryfikacji<sup>(79)</sup>, syntezie związków heterocyklicznych<sup>(80)</sup>.

Ciekawym przykładem wykorzystania cieczy jonowych jest opisana w pracy A. Chrobok reakcja utlenienia cykloheksanolu (reakcję tę zaprezentowano na rysunku 2.1.5). Autor porównał przebieg utlenienia tego związku w cieczach jonowych oraz w dichlorometanie.



Rys. 2.1.5 Schemat reakcji utleniania cykloheksanolu<sup>(81)</sup>

Okazuje się, że reakcja prowadzona w dichlorometanie zachodzi z małą wydajnością (11% w ciągu 6h). Zmiana rozpuszczalnika na tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy powoduje wzrost wydajności reakcji do 93%, a także skrócenie czasu otrzymywania kaprolaktonu do 4 godzin<sup>(81)</sup>.

Właściwości cieczy jonowych (niepalność, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, dobra stabilność elektrochemiczna oraz termiczna, niska prężność par) sprawiły, że zaczęto badać je pod kątem rozpuszczalnika celulozy. Rozpuszczalniki takie jak: N,N-dimetyloacetamid, 1,2-dichloroetan, czy roztwór ciekłego amoniaku w rodanku amonu dają mało efektywne rezultaty, a koszty procesów z ich wykorzystaniem są bardzo duże. Dodatkowym problemem jest to, że w trakcie ich przeprowadzania tworzy się wiele toksycznych produktów ubocznych. K.Przybysz wraz ze swoimi współpracownikami podjął badania, w których poszukiwano nowych zastosowań celulozy<sup>(82)</sup>. Badano jak ciecze jonowe oddziałują na papier. Na próbkę papieru bagietką nakładano ciecze jonowe i obserwowano zmiany w ściśle określonych warunkach przez 30 dni. Okazało się, że ciecze jonowe mają duży wpływ na wytrzymałość mechaniczną papieru, stopień absorpcji powierzchniowej oraz nieprzezroczystość. Oczywiście te właściwości zależały w dużym stopniu od składu cieczy jonowej. Badania wykazały również, że niektóre ciecze jonowe chronią papier przed pleśnią oraz grzybem, a wyniki te otworzyły nową drogę do znalezienia najlepszej cieczy jonowej do konserwacji papieru. W 2010 roku, w Poznaniu podczas VII Sympozjum „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce”, dr hab. Jadwiga Zabielska-Matejuk (ITD) omówiła ciecze jonowe jako skuteczne fungicydy do ochrony przed atakiem grzybów niszczących drewno, dobrze penetrujących i utrwalających się w materiale lignocelulozowym. Zwróciła też uwagę na dobrą aktywność grzybobójczą herbicydowych cieczy jonowych. Przedstawiła wpływ cieczy jonowych na zmniejszenie nasiąkliwości drewna, jak również kinetykę i izotermę adsorpcji tych związków na drewnie sosny. Ciecze jonowe zdolne są do rozpuszczania nie tylko celulozy, ale także skrobi i ligniny, co wzbudza coraz większe zainteresowanie ze względu na możliwość przetwarzania biomasy<sup>(83),(84)</sup>.

Zdolność cieczy jonowych do solwatacji oraz właściwości fizyczne, takie jak: niska prężność par i wysoka gęstość, sprawiają że ciecze jonowe mogą być wykorzystywane w procesie ekstrakcji. Gęstość cieczy jonowych, tworzących układy dwufazowe z wodą lub innymi rozpuszczalnikami organicznymi umożliwia szybkie rozdzielenie faz, co jest pożądane w przypadku ich zastosowania w metodach ekstrakcyjnych. Ciecze jonowe charakteryzują się niewielką prężnością par.



## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Cecha ta minimalizuje zanieczyszczenie środowiska naturalnego poprzez odparowanie, co stanowi ogromny problem przy zastosowaniu konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych, a także pozwala na stosowanie układów próżniowych bez dużych strat.

W technikach separacyjnych ciekłe w temperaturze pokojowej cieczy jonowe znalazły największe zastosowanie w ekstrakcji próbek wodnych, do izolacji zarówno związków nieorganicznych jak i organicznych. W tabeli 2.1.6 zostały zgrupowane przykłady zastosowań cieczy jonowych w ekstrakcji różnych związków.

Tab. 2.1.6 Przykłady zastosowania ciekłych w temperaturze pokojowej cieczy jonowych jako cieczy ekstrahujących<sup>(85)</sup>

Analit	Próbka	Ciekła w temperaturze pokojowej ciecz jonowa	Współczynnik podziału
Benzenowe lub naftalenowe pochodne z pojedynczą grupą fenolową	Woda	heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	1 ÷ 97
Fenol, tyrozol, kwas p-hydroksybenzoesowy, bisfenol A, pentachlorofenol, 4-oktylofenol, 4-nonylofenol	Woda	tetrafluoroboran 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy	Porównywalny z n-oktanol/woda
Benzen	Woda	heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	Porównywalny z n-oktanol/woda
Białka	Komórki drożdży	Mrówczan 3-(dimetyloamino)-1-propyloamoniowy	-
Hemoglobina	Krew ludzka	heksafluorofosforan 1-butylo-3-trimetylosililoimidazoliowy	-
Ksylene	Heksan	etylosulfonian 1-etylo-3-metylopirydyniowy	-
Jony metali ciężkich w postaci kompleksu z ditizonem	Woda	heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	-
Jony rtęci (bez kompleksowania)	Woda	heksafluorofosforan 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy	-
Toluen, cykloheksanon, nonanol-1, kwas octowy, kwas heksanowy	Woda	Różne	Wyższy niż n-oktanol/woda
Kwasy naftalenosulfonowe (barwniki azowe)	Woda	Bis(trifluorometanosulfonyl)imidek N-butylo-N-etylopirolidyniowy	ok. 2 (2 lub 3 ekstrakcje dawały 95 % wydajności)
Amoksycylina, ampicylina (antybiotyki)	Woda	heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, heksafluorofosforan i tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	3 ÷ 20

Cieczami jonowymi można ekstrahować związki będące w formie obojętnej jak i jonowej. W przypadku związku występującego w formie jonowej (np. anion fenolanowy), ekstrakcja zachodzi według mechanizmu wymiany jonowej, a zatem taka sama ilość anionów cieczy jonowej musi przejść do fazy wodnej, ile anionów fenolanowych przechodzi do cieczy jonowej. Fenole można ekstrahować zarówno w formie obojętnej jak i anionowej, a wydajność takiej ekstrakcji zależy od rodzaju cieczy jonowej.

Ciecze jonowe znalazły zastosowanie w technikach mikroekstrakcji, jak ekstrakcja do pojedynczej kropli w fazie nadpowierzchniowej i ciekłej, mikroekstrakcja poprzez membranę do fazy ciekłej oraz mikroekstrakcji do fazy stałej. Dzięki cieczom jonowym można tworzyć większe i stabilniejsze krople, które nie odparowują i nie rozpuszczają się w próbce wodnej. Odróżnia je to od konwencjonalnych rozpuszczalników<sup>(85)</sup>.

Istotne znaczenie dla procesów technologicznych i inżynierskich jest możliwość wykorzystania cieczy jonowych do procesów oczyszczania biopaliwa z gliceryny<sup>(86)</sup> czy nawet oczyszczania i odzysku zużytego paliwa jądrowego z odpadów z reaktorów jądrowych<sup>(87)</sup>.

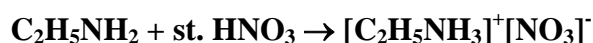
Niewątpliwie bardzo obiecujące są możliwości wykorzystania cieczy jonowych do otrzymywania bardzo ważnych grup związków o właściwościach przeciwnowotworowych. W publikacjach M.Zaidlewicza i in.<sup>(88)</sup> oraz A.Wolana i in.<sup>(89)</sup> zostało opisane użycie tych nowych rozpuszczalników  $[C_4mim][X]$  ( $X=BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ) w syntezie L-4-boronofenyloalaniny (L-4BPA). Jest to jeden z dwóch leków, który stosuje się klinicznie w terapii borowo-neutronowej<sup>(88),(89)</sup>. Izotop boru  $^{10}B$ , selektywnie gromadzi się w komórkach nowotworowych, co jest głównie wykorzystywane w tej terapii.

Pojawiły się również prace dotyczące wykorzystania cieczy jonowych do balsamowania i utrwalania tkanek miękkich<sup>(90),(91)</sup>, co zostało potwierdzone podczas diagnostyki histopatologicznej. Przeprowadzone badania wykazały, że obraz mikroskopowy tkanek przechowywanych w cieczach jonowych jest wyraźniejszy niż w przypadku zastosowania tradycyjnego, 10%-go wodnego roztworu formaldehydu czy innych popularnych rozpuszczalników. Niewątpliwie taka cecha może być w przyszłości przydatna do szybszej i bardziej precyzyjnej diagnostyki różnych schorzeń.

Przedstawiony przegląd różnych zastosowań cieczy jonowych, stanowi tylko mały procent możliwości wykorzystywania tych związków, które zostały opisane w literaturze naukowej. Niemniej świadczy o tym jak duży potencjał aplikacyjny posiadają ciecze jonowe.

### 2.1.5. Synteza cieczy jonowych

Jak już wspomniano w 1914 roku P. Walden otrzymał azotan trietyloamoniowy w reakcji protonowania etyloaminy przy pomocy kwasu azotowego (V):



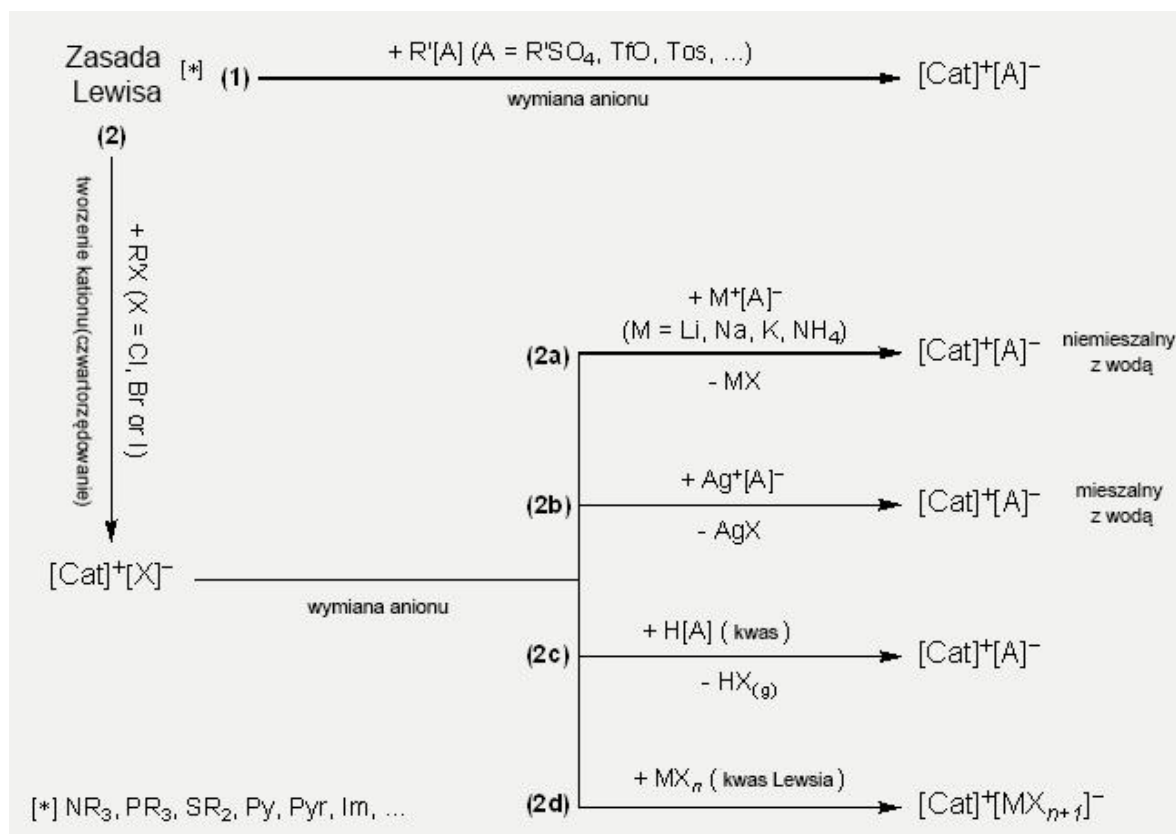
Rys. 2.1.6 P.Walden

Po zakończeniu reakcji protonowania etyloaminy oddestylowano jej niewielki nadmiar oraz wodę uzyskując czystą sól<sup>(5)</sup>.

Obecnie nadal do najprostszych metod otrzymywania protonowych cieczy jonowych należą jednoetapowe reakcje protonowania amin czy fosfin. Podobnie otrzymuje się heterocykliczne protonowe ciecze jonowe, ale możliwość rozkładu przez deprotonację ogranicza zastosowania produktów otrzymywanych tym sposobem<sup>(92),(93)</sup>.

Na ogół metoda otrzymywania każdego związku jest silnie uzależniona od tego jak czysty ma być pożądaný produkt. W przypadku cieczy jonowych ma to bardzo szczególne znaczenie, gdyż różne zanieczyszczenia mogą zmieniać ich właściwości. Obecnie wykorzystuje się różne metody syntezy cieczy jonowych, a wybór konkretnej zależy głównie od tego, jaką ciecz jonową chcemy otrzymać i oczywiście o jakiej czystości.

Syntezę cieczy jonowych można ogólnie podzielić na dwa sposoby, które zostały przedstawione na rysunku 2.1.7<sup>(94)</sup>.

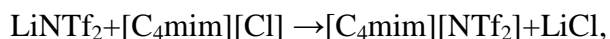


Rys. 2.1.7 Podstawowe drogi syntezy cieczy jonowych (Py: pirydyna, Pyr: N-alkilopirrolidyna, Im: N-alkiloimidazol, TfO: trifluorometylosulfonian, Tos: tosyłan)

W pierwszym przypadku mamy do czynienia z jednoetapową reakcją chemiczną, w której pożądane cieczy jonowe otrzymuje się bezpośrednio z materiałów wyjściowych, natomiast w drugim cieczy jonowe są syntezowane przynajmniej w dwóch etapach. Pierwszym etapem jest reakcja czwartorzędowania atomu azotu, fosforu czy siarki, a drugim reakcja wymiany. Pierwszy etap - reakcje czwartorzędowania, mogą przebiegać bez udziału rozpuszczalników, lecz ze względu na to, że produkty takich reakcji są zanieczyszczone, zazwyczaj stosuje się rozpuszczalnik. Najczęściej jest nim woda<sup>(95)</sup> lub acetonitryl<sup>(96)</sup>. W przypadku zastosowania wody tworzy się dwufazowa mieszanina. Reakcja przebiega w fazie organicznej, a produkt który powstaje, przenoszony jest do fazy wodnej. Acetonitryl powoduje homogenizację układu reakcyjnego. Ponieważ ma niską temperaturę wrzenia, zapobiega to przegrzewaniu się mieszaniny reakcyjnej. Drugim etapem jest reakcja wymiany jonowej, którą można prowadzić na kilka sposobów (2a-2d). Jedną z możliwości jest dodatek soli o kationie, który spowoduje wytrącanie się osadu (2b), np.  $Ag^+$ . Sól z kationem srebra ilościowo wytrąca halogenek roztworu wodnego czwartorzędowej soli amoniowej. Syntezy tej nie stosuje się na szeroką skalę ze względu na cenę odczynników, a także problem z odfiltrowaniem powstającego koloidu.

Ciecze jonowe nierozpuszczalne w wodzie można otrzymać wykorzystując rozpuszczalne w wodzie substraty. Ciecze takie otrzymywano w reakcji chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz kwasu heksafluorofosforowego<sup>(97)</sup>. Metodę tę wykorzystuje się obecnie głównie w syntezie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków.

Produkt uboczny, którym jest najczęściej halogenek, pozostaje rozpuszczony w wodzie. Ponieważ bis(trifluorometylosulfonylo)imidki są dość drogimi odczynnikami, a niektóre z nich są niedostępne w ofertach firm Merck czy Sigma Aldrich, również na potrzeby badań tej pracy zostały one otrzymane w reakcji wymiany bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu i chlorku 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego:



gdzie:  $\text{NTf}_2 = (\text{SO}_2\text{CF}_3)_2 \text{N}^-$

Synteza ta jest bardzo prosta, a potrzebne substraty znacznie tańsze i łatwo dostępne. Po odważeniu odpowiednich ilości substratów, łączy się je ze sobą, rozpuszcza w wodzie, a następnie miesza przez około 12h na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę umieszcza się w rozdzielaczu, w którym powstają dwie warstwy: warstwa wodna i warstwa cieczy  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , w której również znajdują się również jony  $\text{Li}^+$  oraz  $\text{Cl}^-$ . Jony te usuwa się z cieczy przez kilkakrotną ekstrakcję wodą. Na końcu należy sprawdzić obecność jonów chlorkowych w cieczy jonowej za pomocą  $\text{AgNO}_3$  i wysuszyć powstały produkt pod próżnią.

### 2.1.6. Zmiana właściwości cieczy jonowych pod wpływem zanieczyszczeń

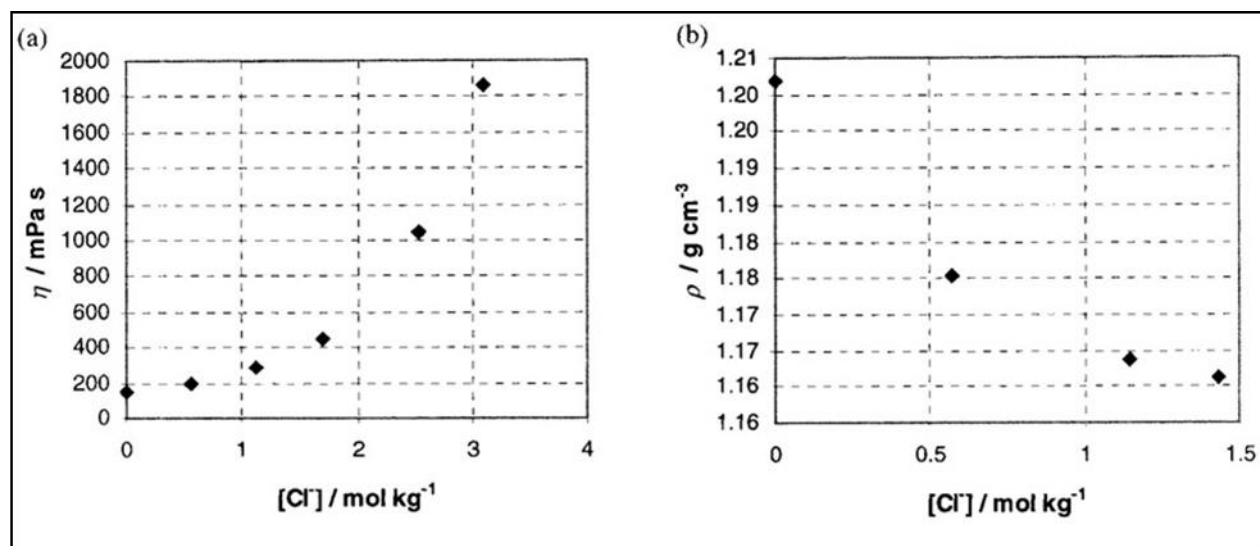
Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, sposób syntezy cieczy jonowych zależy w dużym stopniu od tego jak czysty produkt chce się otrzymać. Wszelkie zanieczyszczenia, tj. halogenki, które są często nieuniknione w procesie syntezy mogą istotnie zmieniać właściwości cieczy jonowych i wpływać na ich przydatność do konkretnego celu. Można to zaobserwować, chociażby porównując temperatury topnienia tej samej cieczy jonowej w różnych publikacjach. Różnice te są uzależnione od poziomu czystości cieczy jonowych. W zależności od substratów użytych w procesie syntezy cieczy jonowej, można uzyskać także różne stężenia chlorków, które bardzo zakłócają przebieg wielu badań z wykorzystaniem cieczy jonowych istotnie wpływając na ich właściwości. W tabeli 2.1.7 zostały przedstawione różnice w stężeniach chlorków w otrzymanych cieczach jonowych z różnych soli sodu i srebra<sup>(98)</sup>. Wszystkie ciecze, które występują w tabeli są mieszalne z wodą, a to znacznie utrudnia otrzymanie cieczy jonowej wolnej od chlorków.

Tab. 2.1.7 Różne stężenia chlorków w otrzymywanych cieczach jonowych z różnych soli sodu i srebra <sup>(98)</sup>

Ciecz jonowa	Wyjściowy reagent	[Na <sup>+</sup> ] [mol/kg]	[Cl <sup>-</sup> ] [mol/kg]
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Ag[BF <sub>4</sub> ]	-	0,01
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Na[BF <sub>4</sub> ]	0,06	1,75
[C <sub>4</sub> mim][NO <sub>3</sub> ]	Ag[NO <sub>3</sub> ]	-	0,02
[C <sub>4</sub> mim][NO <sub>3</sub> ]	Na[NO <sub>3</sub> ]	0,06	1,00
[C <sub>4</sub> mim][NO <sub>3</sub> ]	Kwas/zasada	-	0,01
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Na[BF <sub>4</sub> ]	0,05	0,43
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Na[BF <sub>4</sub> ]	0,03	0,01

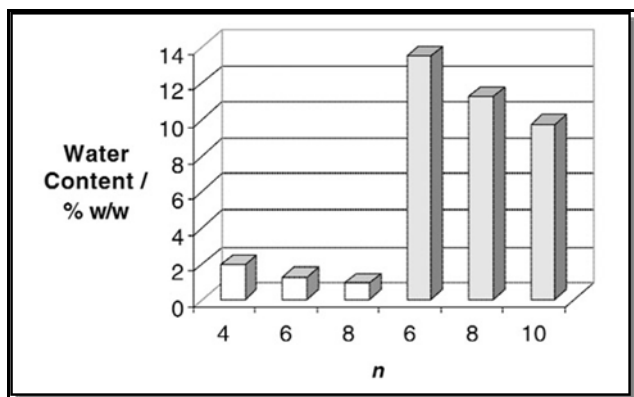
Analizując powyższą tabelę 2.1.7 można również zauważyć, że na ilość chlorków ma wpływ rodzaj wyjściowej soli, z której otrzymano daną ciecz jonową. Ciecze otrzymane z odpowiednich soli sodu mają wysoką zawartość chlorków, w przeciwieństwie do tych otrzymanych z soli srebra.

Obecność chlorków w cieczy jonowej może bardzo istotnie wpływać na ich lepkość i gęstość. W publikacji 98, wykazano, że wzrost stężenia jonów chlorkowych powoduje wzrost ich lepkości (rys.2.1.8a). Dodatek  $[C_4mim][Cl]$  do  $[C_4mim][BF_4]$  powoduje nieliniowy spadek gęstości (rys.2.1.8b).



Rys. 2.1.8 Lepkość (a) w temperaturze 20°C oraz gęstość (b) w temperaturze 30°C w funkcji stężenia molowego jonów  $Cl^-$  dodanych w postaci  $[C_4mim][Cl]$  <sup>(98)</sup>

Istotny wpływ na właściwości cieczy jonowych ma również obecność wody. Woda może wpływać na mieszalność cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami, zawyżając bądź obniżając temperaturę krytyczną mieszalności, dlatego też niezwykle ważne jest wysuszenie otrzymanej cieczy jonowej, a następnie pomiar zawartości wody metodą Karla-Fischera. Jest wiele danych na temat mieszalności imidazoliowych cieczy jonowych z wodą. Rozpuszczalność tych cieczy zależy od natury anionu, temperatury oraz od długości łańcucha kationu imidazoliowego. W temperaturze pokojowej wszystkie ciecze typu  $[C_nmim][PF_6]$  oraz  $[C_nmim][NTf_2]$  są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Rysunek 2.1.9 przedstawia zawartość wody w hydrofobowych cieczach jonowych  $[C_{4-8}mim][PF_6]$  oraz  $[C_{6-10}mim][BF_4]$  w zależności od długości łańcucha alkilowego oraz od rodzaju anionu <sup>(98)</sup>.



Rys. 2.1.9 Procent zawartości wody ( w temp. 22°C) dla cieczy typu  $[\text{C}_{4-8}\text{mim}][\text{PF}_6]$  (białe słupki) oraz  $[\text{C}_{6-10}\text{mim}][\text{BF}_4]$  (szare słupki)<sup>(98)</sup>.



## 2.2. Mieszalność cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami

Badania wykazały, że ciecze jonowe są dobrze mieszalne z rozpuszczalnikami o średniej do wysokiej wartości stałej dielektrycznej, natomiast nie mieszają się z tymi o niskich wartościach tejże stałej. Przykładem może być ciecz  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , która jest kompletnie mieszalna z acetonitrylem ( $\epsilon=35,94$ ), 2-propanonitrylem ( $\epsilon=33$ ), metanolem ( $\epsilon=32,66$ ), dichlorometanem ( $\epsilon=8,93$ ) czy 1,2-dimetoksyetanem ( $\epsilon=7,2$ ), natomiast z toluenem ( $\epsilon=2,38$ ) miesza się tylko do ułamka molowego wynoszącego 0,5 i z 1,4-dimetylobenzenem ( $\epsilon=2,27$ ) do ułamka molowego wynoszącego 0,25<sup>(98)</sup>.

Na mieszalność cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami ogromny wpływ ma długość łańcucha bocznego kationu cieczy jonowej, budowa anionu, a także rodzaj oddziaływań występujący w układzie.

Od kilkunastu lat na naukowym rynku chemicznym rośnie liczba publikacji dotyczących równowag fazowych ciecz-ciecz (ang. Liquid-Liquid Equilibria, LLE) mieszanin cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami. Badania te przyczynią się do wykorzystania cieczy jonowych w planowaniu procesów ekstrakcyjnych. Z opublikowanych badań można wyciągnąć wnioski na temat tego jak struktura cieczy jonowych wpływa na ich wzajemną mieszalność z innymi rozpuszczalnikami. Zbadano mieszalność imidazoliowych cieczy jonowych:  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cl}]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$ ,  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Br}]$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ ,  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Br}]$  z wodą oraz wpływ soli nieorganicznych, tj.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  na tę mieszalność. Ciecze jonowe z dłuższym łańcuchem alkilowym oraz te z anionem  $\text{Br}^-$ , są gorzej mieszalne niż z anionem  $\text{Cl}^-$ <sup>(99)</sup>. Krzywe mieszalności niskotemperaturowych cieczy jonowych oraz alkoholi monohydroksylowych były badane przez Wu i innych<sup>(100)</sup>. Zostały zbadane mieszaniny dwuskładnikowe cieczy:  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ <sup>(101-104)</sup> oraz  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ <sup>(102)</sup> z wodą, a także ze związkami organicznymi (rozpuszczalnikiem był w większości przypadków alkohol). Najczęściej badane są ciecze zbudowane z kationu imidazoliowego oraz jednego z anionów:  $\text{NTf}_2^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ . Taki dobór cieczy jonowych jest interesujący ze względu na szeroką interpretację uzyskanych diagramów fazowych pod kątem oddziaływań, jakie występują w tych cieczach, a także możliwość zmiany długości łańcucha alkilowego kationu i rodzaju anionu. W literaturze naukowej można znaleźć publikacje poświęcone mieszalności m.in. następujących cieczy z alkoholami monohydroksylowymi:

- [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z metanolem<sup>(107)</sup>, etanolem<sup>(107)</sup>, propan-1-olem<sup>(105)-(107)</sup>, propan-2-olem<sup>(107)</sup>, 2-metylopropan-2-olem<sup>(107)</sup>, butan-1-olem<sup>(105)-(107)</sup>, 3-metylobutan-1-olem<sup>(107)</sup>, butano-2-olem<sup>(107)</sup>, pentan-1-olem<sup>(105),(106)</sup>
- [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z 2-metylopropanolem<sup>(108)</sup> oraz heksan-1-olem<sup>(109)</sup>, a także z cykloheksanolem<sup>(106)</sup>
- [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z butan-1-olem<sup>(111)</sup>, pentan-1-olem<sup>(111)</sup>, heksan-1-olem<sup>(109)-(111)</sup>, heptan-1-olem<sup>(110)</sup>, oktan-1-olem<sup>(110)-(112)</sup> i wyższymi n-alkoholami (n=9,10,11,12,14)<sup>(110)</sup>
- [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] z heksan-1-olem<sup>(113)</sup>
- [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>] z heksan-1-olem<sup>(113)</sup> oraz propan-1-olem, butan-1-olem, butan-2-olem, pentan-1-olem, pentan-2-olem, heksan-2-olem<sup>(114,115,117)</sup>, 2-metylopropan-1-olem<sup>(117)</sup>
- [C<sub>8</sub>mim][BF<sub>4</sub>] z butan-1-olem i pentan-1-olem<sup>(116,117)</sup>, heksan-1-olem, oktan-1-olem, 2-metylopropan-1-olem<sup>(117)</sup>
- [C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (gdzie n=4,5,6,7,8) z butan-1-olem<sup>(100)</sup>

Wszystkie wyżej wymienione układy mieszalności cieczy jonowych z alkoholami monohydroksylowymi charakteryzują się górną krytyczną temperaturą mieszalności (ang. Upper Critical Solution Temperature, UCST). Temperatura ta zależy od długości łańcucha alkilowego kationu cieczy jonowej, liczby atomów węgla w cząsteczce alkoholu oraz rodzaju anionu. Wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego cieczy jonowej maleje wartość UCST zarówno w przypadku alkoholi I-rzędowych jak i II-rzędowych. Z dotychczas przeprowadzonych badań można wywnioskować, że krytyczna temperatura mieszalności jest znacznie wyższa dla cieczy jonowych z krótszym łańcuchem bocznym. Niezwykle istotny wpływ na mieszalność cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami ma wybór anionu cieczy jonowej. Rozpuszczalność cieczy jonowych z takim samym kationem maleje w kolejności: PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>.

W niniejszej pracy zbadano mieszalność różnych cieczy jonowych z diolami o różnej długości łańcucha bocznego, a także o różnym miejscu podstawienia grup hydroksylowych, co ma znaczący wpływ na mieszalność. W literaturze naukowej ukazało się do tej pory kilka artykułów poświęconych mieszalności imidazoliowych cieczy jonowych z alkoholami polihydroksylowymi. W tabeli 2.2.1 znajdują się wyznaczone eksperymentalnie temperatury przejścia fazowego dla alkoholi polihydroksylowych z cieczami zawierającymi aniony: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oraz NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Temperatury te nie zawsze są temperaturami krytycznymi, a jedynie najwyższymi temperaturami dla składu bliskiego krytycznemu. Analiza danych umieszczonych w tabeli jest bardzo szeroka, dlatego zostanie ona szczegółowo opisana w części eksperymentalnej. Można jednak wyciągnąć podstawowe wnioski po zapoznaniu się z artykułami naukowymi poświęconymi mieszalności cieczy jonowych z alkoholami polihydroksylowymi. Podobnie jak w przypadku alkoholi monohydroksylowych wszystkie tego typu diagramy charakteryzują się górną krytyczną temperaturą mieszalności. Istnieje zależność między temperaturą przejścia fazowego a długością łańcucha bocznego kationu cieczy jonowej i rodzajem anionu, a także między długością łańcucha węglowodorowego alkoholu oraz miejscem podstawienia grup -OH alkoholu. Zależność ta najczęściej nie jest taka sama jak w przypadku alkoholi monohydroksylowych.

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Tab. 2.2.1 Literaturowe wartości temperatur krytycznych mieszalności cieczy jonowych zawierających aniony: NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> z alkoholami polihydroksylowymi.

Alkohol polihydroksylowy														
Anion cieczy jonowej	NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>					PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>				BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		Liczba atomów węgla w łańcuchach kationu cieczy		
	C2	C4	C6	C8	C10	C2	C4	C6	C8	C6	C8			
Etano-1,2-diol	322,76 <sup>(11)</sup>	336,35 <sup>(11)</sup>	350,21 <sup>(11)</sup>				342,18 <sup>(12)</sup>	348,80 <sup>(12)</sup>	360,66 <sup>(12)</sup>		276,81 <sup>(11)</sup>	285,50 <sup>(13)</sup>	303,10 <sup>(13)</sup>	
							340,4 <sup>(114)</sup>	345,6 <sup>(114)</sup>	356,9 <sup>114</sup>		271,2 <sup>114</sup>	283,7 <sup>114</sup>	292,6 <sup>114</sup>	
	289,4 <sup>(118)</sup>	337,86 <sup>(11)</sup>			306 <sup>(118)</sup>		342,17 <sup>(11)</sup> 332,9 <sup>(114)</sup>	326,10 <sup>(12)</sup> 325,3 <sup>114</sup>	328,18 <sup>(12)</sup> 324,9 <sup>114</sup>		280,62 <sup>(11)</sup>	273,91 <sup>(13)</sup>		
	342,1 <sup>(118)</sup>	350,15 <sup>(11)</sup>			377,06 <sup>(118)</sup>		356,9 <sup>(114)</sup> 357,2 <sup>(120)</sup>	358,90 <sup>(12)</sup> 356,7 <sup>(114)</sup>	366,67 <sup>(12)</sup> 365,3 <sup>(114)</sup>		299,50 <sup>(11)</sup> 296,9 <sup>114</sup>		312,72 <sup>(13)</sup>	
	303,62 <sup>(119)</sup>	458,72 <sup>(119)</sup>		441,31 <sup>(119)</sup>	389,88 <sup>(119)</sup>			330,97 <sup>(12)</sup>	322,43 <sup>(12)</sup>		298,17 <sup>(11)</sup>	280,80 <sup>(13)</sup>	272,41 <sup>(13)</sup>	
	326,86 <sup>(119)</sup>								343,98 <sup>(12)</sup>		304,70 <sup>(13)</sup>		299,61 <sup>(13)</sup>	
	345,86 <sup>(119)</sup>						361,1 <sup>(114)</sup>	362,0 <sup>(114)</sup>	361,56 <sup>(12)</sup> 358,1 <sup>114</sup>	307,8 <sup>(114)</sup>	310,11 <sup>(13)</sup> 302,8 <sup>114</sup>	302,8 <sup>(114)</sup>	309,85 <sup>(13)</sup> 308,9 <sup>114</sup>	
	Całkowita mieszalność <sup>(119)</sup>								318,90 <sup>(12)</sup>		293,11 <sup>(13)</sup>		275,41 <sup>(13)</sup>	
									332,71 <sup>(12)</sup>			294,91 <sup>(13)</sup>		
									360,30 <sup>(12)</sup>		323,01 <sup>(13)</sup>		311,11 <sup>(13)</sup>	
									348,25 <sup>(12)</sup>	368,60 <sup>(12)</sup>	398,44 <sup>(12)</sup>	339,81 <sup>(13)</sup>	310,92 <sup>(13)</sup>	290,90 <sup>(13)</sup>
				</										

W literaturze ukazały się również diagramy fazowe mieszalności cieczy jonowych  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  oraz  $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z węglowodorami alifatycznymi ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $n=5-8$ ) i aromatycznymi (benzenem, toluenem, etylobenzenem, ksylenami)<sup>(107,121)</sup>. Diagramy te charakteryzują się większymi lukami mieszalności oraz wyższymi krytycznymi temperaturami niż w przypadku alkoholi. W większości przypadków górna krytyczna temperatura mieszalności nie może być wyznaczona między innymi ze względu na zbyt wysokie temperatury pomiaru.

Zbadano równowagę ciecz-ciecz w różnych temperaturach cieczy jonowych z innymi anionami niż te, które zostały wymienione powyżej, a mianowicie cieczy  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  + n-heptan, metylocykloheksan oraz toluen<sup>(122)</sup>. Diagramy fazowe wyznaczono metodą objętościową. Zarówno metylocykloheksan jak i toluen charakteryzuje się wysokimi wartościami temperatur przejścia fazowego z prezentowaną cieczą jonową. Toluenu lepiej miesza się z cieczą  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$  niż metylocykloheksan.

## 2.3. Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach dwuskładnikowych (LLE)

Fazą nazywamy część układu oddzieloną od reszty wyraźną granicą, na której przynajmniej niektóre makroskopowe właściwości chemiczne lub fizyczne ulegają skokowej zmianie. Każdy układ chemiczny określony jest przez liczbę faz  $\beta$  oraz liczbę składników  $\alpha$  niezbędnych do zbudowania tego układu. Liczba faz oraz składników, jaka może występować w danym układzie jest zależna od temperatury, a także ciśnienia. Zależność tę ujmuje reguła faz Gibbsa:

$$s = \alpha - \beta + 2 \quad (2.3.1)$$

gdzie:

s- liczba stopni swobody, czyli parametrów które możemy dowolnie zmieniać bez zmiany liczby składników  $\alpha$  oraz liczby faz  $\beta$  w danym układzie,

$\alpha$ - liczba składników niezależnych,

$\beta$ - liczba faz

Przez liczbę składników niezależnych  $\alpha$  rozumiemy minimalną liczbę składników potrzebną do zbudowania układu.

Równowaga fazowa występuje wówczas, gdy makroskopowe parametry układu takie jak: ciśnienie, objętość i wszystkie funkcje stanu są stałe w czasie. Heterogeniczny układ zamknięty składa się z minimum dwóch faz, z których każda rozpatrywana jest jako oddzielny układ. Aby dany układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej konieczne jest spełnienie trzech warunków równowagi:

1. termicznej (zrównanie temperatur wszystkich faz):  $T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots = T^{\phi} = T$  (2.3.2)

2. mechanicznej (zrównanie ciśnień wszystkich faz):  $P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \dots = P^{\phi} = P$  (2.3.3)

3. dyfuzyjnej (zrównanie potencjału każdego składnika we wszystkich fazach):

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{k-1}^\alpha) &= \mu_1^\beta(T, P, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{k-1}^\beta) = \dots = \mu_1^\varphi(T, P, x_1^\varphi, x_2^\varphi, \dots, x_{k-1}^\varphi) \\ \mu_2^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{k-1}^\alpha) &= \mu_2^\beta(T, P, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{k-1}^\beta) = \dots = \mu_2^\varphi(T, P, x_1^\varphi, x_2^\varphi, \dots, x_{k-1}^\varphi) \\ &\vdots \\ \mu_k^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{k-1}^\alpha) &= \mu_k^\beta(T, P, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{k-1}^\beta) = \dots = \mu_k^\varphi(T, P, x_1^\varphi, x_2^\varphi, \dots, x_{k-1}^\varphi) \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają daną fazę.

Spełniony musi być również warunek stabilności faz względem dyfuzji:

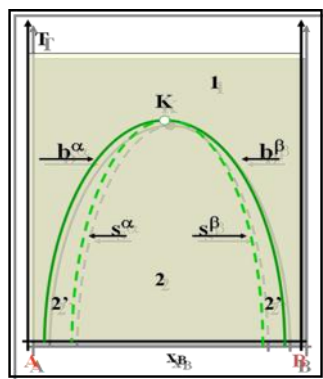
$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_\gamma^2} > 0 \quad (2.3.5)$$

A także warunek stabilności cieplnej:  $C_v > 0$  lub  $C_p > 0$ , jeśli  $C_p > C_v$

Równość potencjału chemicznego substancji czystej bądź składnika roztworu we wszystkich fazach pozostających w równowadze w określonych warunkach ciśnienia i temperatury jest podstawowym warunkiem równowagi fazowej. Warunek ten musi być spełniony dla wszystkich składników układu. Przemianę fazową powoduje zakłócenie równowagi przez zmianę temperatury bądź ciśnienia.

W przyrodzie występują roztwory cieczy wykazujące nieograniczoną mieszalność oraz takie, w których wzajemna mieszalność jest ograniczona. Powszechnie znane są jednofazowe mieszaniny cieczy. Są nimi układy pochodzenia przemysłowego, tj. benzyny, oleje, wodne roztwory alkoholi, rozpuszczalniki organiczne oraz pochodzenia naturalnego, np. ropa naftowa. Ciecze znacznie różniące się budową, naturą chemiczną lub polarnością w pewnych zakresach składu tworzą dwie fazy ciekłe, z których każda jest nasyconym roztworem jednej cieczy w drugiej.

Zgodnie z równaniem (2.3.1) liczba stopni swobody dla układu dwuskładnikowego i dwufazowego wynosi 2. Skład fazy będącej w stanie równowagi może być opisywany jako funkcja ciśnienia i temperatury. Graficznym obrazem zmian zachodzących w układzie w zależności od temperatury, ciśnienia i składu chemicznego jest diagram fazowy. Na rysunku 2.3.1 został przedstawiony typowy diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego z ograniczoną wzajemną mieszalnością dwóch cieczy przy stałym ciśnieniu<sup>(123)</sup>.

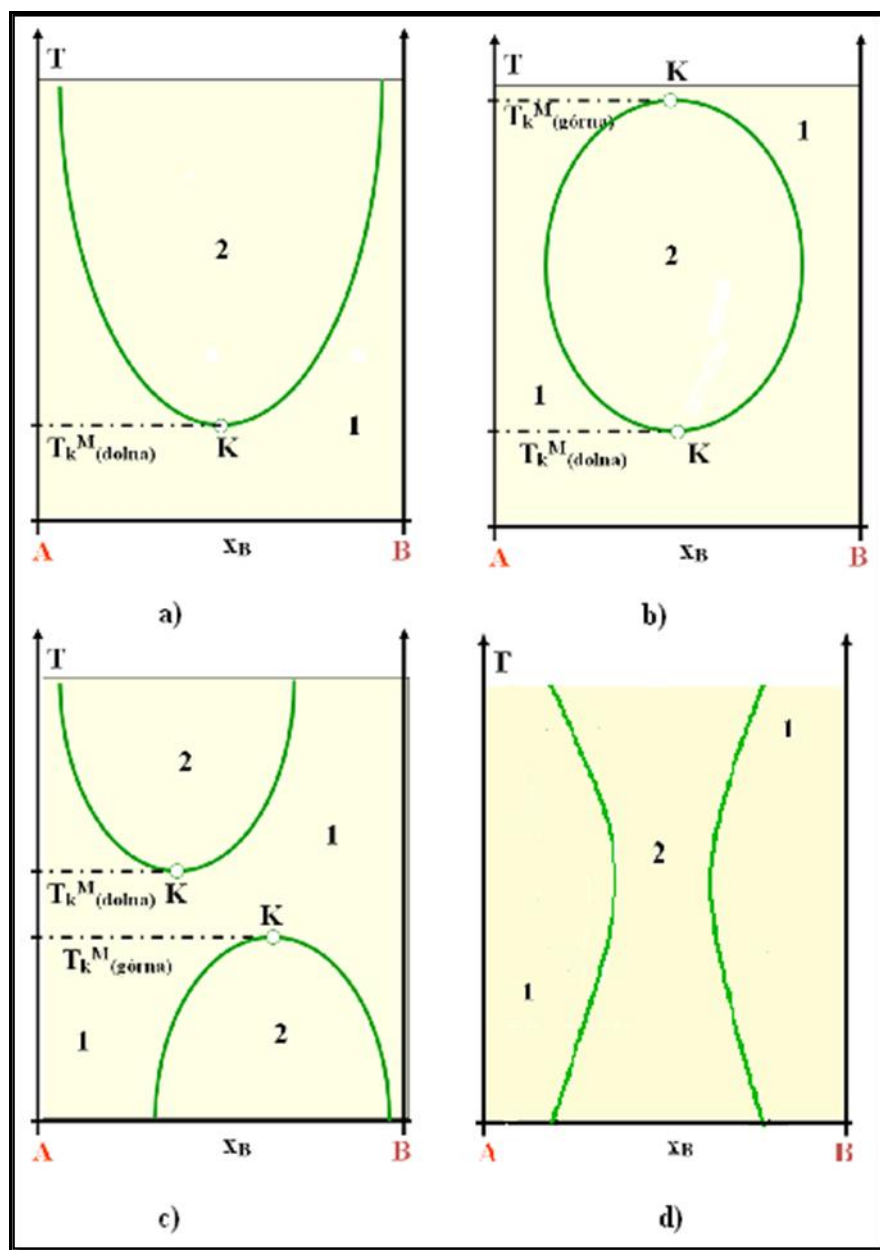


Rys. 2.3.1 Ograniczona wzajemna rozpuszczalność dwóch cieczy<sup>(123)</sup>

Obszar 1, który leży na zewnątrz krzywych odpowiada warunkom istnienia układu jednofazowego, natomiast obszar 2, który leży wewnątrz krzywych określa warunki występowania dwufazowej mieszaniny cieczy A i B. Krzywa binodalna  $b^{\alpha}$  -  $b^{\beta}$ , reprezentuje roztwory nasycone względem siebie, składa się z dwóch gałęzi charakterystycznych dla roztworu A oraz B i dzieli diagram fazowy na obszary 1 i 2. Punkt K jest górnym krytycznym punktem mieszalności, który wyznacza górną krytyczną temperaturę mieszalności. Powyżej UCST ciecze mieszają się ze sobą bez ograniczeń. Krzywa spinodalna  $s^{\alpha}$ - $s^{\beta}$  wyznacza granice metastabilności układów homofazowych. Układ, którego stan odpowiada punktowi należącemu do pola 2 będzie zawsze dwufazowy, natomiast jeśli jego stan odpowiada punktowi należącemu do pola 2' może pozostać jednofazowy w stanie metastabilnym.

Przedstawiony powyżej diagram jest najczęściej spotykanym diagramem w przypadku równowag fazowych ciecz-ciecz. W reprezentowanej pracy mieszaniny cieczy jonowych z diolami charakteryzują się tylko diagramami fazowymi z górną krytyczną temperaturą mieszalności.

Występują również inne typy diagramów fazowych w układach dwuskładnikowych ciecz-ciecz. Zostały one przedstawione na rysunku 2.3.2.



Rys. 2.3.2 Typy diagramów fazowych w układach dwuskładnikowych ciecz-ciecz<sup>(123)</sup>

Na rysunku 2.3.2a przedstawiono diagram fazowy charakteryzujący się dolną krytyczną temperaturą mieszalności (ang. Lower Critical Solution Temperature, LCST). W tego typu diagramach mieszanina cieczy A i B ma lukę mieszalności powyżej dolnej krytycznej temperatury mieszalności, natomiast w dostatecznie niskich temperaturach ciecze mieszają się bez ograniczeń. Przykładem mieszanin dwuskładnikowych cieczy, które wykazują tego typu diagram są dimetyloamina- woda, trimetyloamina- woda oraz formaldehyd- woda<sup>(123)</sup>.

Na rysunku 2.3.2b został przedstawiony układ z zamkniętą krzywą binodalną, posiadający dwa punkty krytyczne górny i dolny. Tego typu diagram fazowy jest rzadko spotykany. Układ dwufazowy istnieje tu w obszarze otoczonym krzywą binodalną, a poza nią znajduje się układ jednofazowy. Diagramy takie tworzą mieszaniny cieczy: nikotyna-woda, izopropyletoksyetanol-woda, 2,6-dimetylopirydyna-woda czy 2-butoksyetanol-woda<sup>(123)</sup>.



Występują też diagramy fazowe mające dwie rozłączone luki mieszalności, każda z nich ma swoją krytyczną temperaturę mieszalności. Tego typu diagram został przedstawiony na rysunku 2.3.2c. Układ ten ma dwa odrębne obszary dwufazowe i rozdzielający je obszar jednofazowy. Rysunek 2.3.2d reprezentuje diagram fazowy z tzw. luką wstęgową. W tego typu diagramach nie występuje ani dolny, ani górny krytyczny punkt mieszalności.

Ograniczona mieszalność dwóch cieczy jest związana z nadmiarowym molowym potencjałem termodynamicznym roztworu, charakteryzującym jego odstępstwo od stanu doskonałego. Warunkiem stabilności względem dyfuzji fazy dwuskładnikowej jest dodatnia wartość drugiej pochodnej molowej entalpii swobodnej względem ułamka molowego, przy ustalonym ciśnieniu i temperaturze:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} > 0 \quad (2.3.6)$$

Ponieważ molowa entalpia swobodna jest równa sumie funkcji mieszania  $G_m^M$  i udziałów czystych składników:

$$G_m = G_m^M + x_1\mu_1^0 + x_2\mu_2^0 \quad (2.3.7)$$

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} \quad (2.3.8)$$

zatem warunek (2.3.6) jest równoznaczny warunkowi:

$$\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} > 0 \quad (2.3.9)$$

Dwie ciecze są całkowicie mieszalne tzn. tworzą układ jednofazowy przy każdym stosunku składników, jeżeli krzywa  $G_m^M$  jako funkcja ułamka molowego jest krzywą wklęsłą w całym zakresie składu od  $x_2=0$  do  $x_2=1$ . Gdy dwie ciecze tworzą roztwór doskonały, czyli:

$$G_m^M = G_m^{M_{id}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.3.10)$$

wówczas:

$$\frac{\partial^2 G_m^{M_{id}}}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (2.3.11)$$

Zatem krzywa  $G_m^{M_{id}}$  jest stale wklęsła i warunek 2.3.9 jest spełniony dla dowolnego składu. Wobec tego cieczy tworzące roztwory doskonałe są całkowicie mieszalne. Odchylenia od doskonałości są warunkiem koniecznym rozpadu roztworu na dwie fazy ciekłe. Entalpię swobodną roztworu niedoskonałego można przedstawić w postaci:

$$G_m^M = G_m^{M_{id}} + G^E \quad (2.3.12)$$

Różniczkując to równanie dwa razy po  $x_2$  i korzystając z 2.3.11 otrzymujemy:

$$\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_1 x_2} + \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_2^2} \quad (2.3.13)$$

Aby nastąpił rozpad na dwie fazy,  $\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2}$  musi dla pewnych wartości  $x_2$  stawać się

ujemne, czyli  $G_m^M$  w tym przedziale  $x_2$  musiałoby być krzywą wypukłą.

Z warunku:

$$\frac{\partial^2 G_m^M}{\partial x_2^2} < 0 \quad (2.3.14)$$

wynika:

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_2^2} < -\frac{RT}{x_1 x_2} < 0 \quad (2.3.15)$$

Z powyższego wynika, że krzywizna  $G^E$  również musi być ujemna, czyli  $G^E$  jest krzywą wypukłą. Warunkiem rozpadu roztworu ciekłego na dwie fazy jest dodatnia wartość nadmiarowej entalpii swobodnej ( $G^E > 0$ ).

Aby wyznaczyć krzywą równowagi ciecz-ciecz stosuje się różne metody. W pracy tej do wyznaczenia diagramów fazowych cieczy jonowych z diolami, wykorzystano metodę polegającą na wizualnej obserwacji punktu zmętnienia. Polega ona na tym, że znane ilości obu substancji miesza się i ogrzewa w zamkniętym naczynku aż do uzyskania układu jednofazowego. Następnie układ schładza się powoli, rejestrując temperaturę pojawienia się zmętnienia. Pomiar powtarza się trzy- lub czterokrotnie w zależności od powtarzalności wyników.

### 2.3.1. Właściwości układów w pobliżu punktu krytycznego. Równanie skalujące stanu

Szeroka dyskusja wyników eksperymentalnych i teoretycznych zagadnień dotyczących przejść fazowych, doprowadziła do jednolitego i ogólnego podejścia do różnych klas zjawisk związanych z punktem krytycznym. Ujęcie w jednolitą formę matematyczną asymptotycznej postaci różnych wielkości w bliskiej okolicy punktu krytycznego nazwano teorią skalowania. Zachowanie się wielkości w otoczeniu punktu krytycznego, gdy temperatura zredukowana  $t = \frac{(T - T_c)}{T_c}$  dąży do zera, opisane jest wzorem asymptotycznym:

$$|x - x_c| = A|t|^\beta \quad (2.3.16)$$

Gdzie  $\beta$  jest wykładnikiem krytycznym,  $x$  i  $T$ - składem oraz temperaturą punktów krzywej współlistnienia, które zostały wyznaczone eksperymentalnie,  $x_c$ - składem krytycznym, natomiast  $A$  to współczynnik proporcjonalności zwany amplitudą. Jest on charakterystyczny dla danego układu i określa szerokość krzywej współlistnienia.

Po uwzględnieniu asymetrii krzywej współlistnienia równanie przyjmuje postać:

$$|x - x_c| = At^\beta (1 + A_1 t^{0.5} + A_2 t + \dots) \quad (2.3.17)$$

Jednym z modeli opisujących w prosty sposób obraz natury mikroskopowej w obszarze krytycznym jest model Oxtoby i Methiu<sup>(124,125)</sup>. Model ten podaje, że wskutek lokalnych fluktuacji w mieszaninie ciekłej pojawiają się obszary o wyższej i niższej gęstości. Początkowo krople są niewielkie-rzędu 0,1nm, lecz w miarę jak układ osiąga temperaturę krytyczną występuje tendencja do łączenia się kropli w tzw. klaster, a następnie klasterów w superklaster.

### 2.3.2. **R**ównania korelacyjne. Równanie NRTL (ang. Non Random Two Liquids)

Do opisu roztworu niedoskonałego stosowane są równania, które zostały wyprowadzone z koncepcji stężenia lokalnego: równanie Wilsona<sup>(126)</sup>, NRTL<sup>(127)</sup> oraz równanie UNIQUAC<sup>(128)</sup>. W niniejszej pracy do opisu przykładowych krzywych współlistnienia zostało wykorzystane równanie NRTL. Jest ono szeroko wykorzystywanym równaniem korelacyjnym, zaproponowanym przez Renona i Prausnitza w 1968 roku<sup>(127)</sup>. Aby wyprowadzić to równanie, wykorzystano koncepcję stężenia lokalnego do teorii dwóch cieczy Scotta<sup>(129)</sup>. Teoria ta zakłada, że roztwór złożony jest z komórek, w których znajdują się molekuły pierwszego jak i drugiego typu. Molekuły typu 1 są otoczone molekułami typu 1 i 2 tak jak molekuły typu 2. Równania 2.3.18 i 2.3.19 przedstawiają energię swobodną dwóch komórek:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (2.3.18)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (2.3.19)$$

W powyższych równaniach  $g_{11}$  i  $g_{22}$  oznaczają entalpię swobodną czystych składników oraz  $g_{12}=g_{21}$ .

Nadmiarowa entalpia swobodna skupiska komórek przyjmuje postać:

$$g^E = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (2.3.20)$$

Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami zależą w głównej mierze od stężenia lokalnego. Prawdopodobieństwo znalezienia dwóch cząsteczek tego samego typu wynosi  $x_{11}$ , natomiast cząsteczek różnego typu  $x_{21}$ . Stosunek tych prawdopodobieństw wyraża poniższe równanie w którym znajduje się też dodatkowy parametr  $\alpha_{12}$ :

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} \quad (2.3.21)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{12}}{RT}\right)}{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}g_{22}}{RT}\right)} \quad (2.3.22)$$

Ponieważ:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad (2.3.23)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (2.3.24)$$

Stężenia lokalne można wyrazić następująco:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right)}{x_1 + x_2 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right)} \quad (2.3.25)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})}{RT}\right)}{x_2 + x_1 \exp\left(-\frac{\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})}{RT}\right)} \quad (2.3.26)$$

Jeśli podstawimy powyższe wyrażenia do równania 2.3.20 otrzymamy wyrażenie opisujące nadmiarową entalpie swobodną:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right] \quad (2.3.27)$$

Ogólne wyrażenie na współczynnik aktywności składnika i w roztworze jest wyrażone równaniem:

$$RT \ln \gamma_i = G^E - \sum_{k \neq i} \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_k} \right)_{TP, x_{j \neq k}} \quad (2.3.28)$$

Podstawiając równanie 2.3.27 do równana 2.3.28 otrzymujemy wyrażenia na współczynniki aktywności:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (2.3.29)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (2.3.30)$$

gdzie:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (2.3.31)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (2.3.32)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (2.3.33)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (2.3.34)$$

oraz  $g_{12} - g_{22}$  i  $g_{21} - g_{11}$  parametry dobieralne.

W literaturze autorzy równania sugerują wartości dla trzeciego parametru  $\alpha_{12}$  z zakresu 0,2-0,47. Jednak parametr ten może przyjmować szeroki zakres wartości w przedziale od 0,01 do 100.

Niestety równanie NRTL nie jest równaniem uniwersalnym i nie nadaje się do opisu wszystkich możliwych układów. Z tego względu powstało wiele modyfikacji tego równania. Przykładem jest zmodyfikowane równanie NRTL1, wprowadzone przez Nagatę i współ. W 1981 r.<sup>(130)</sup>, a także modyfikacja przedstawiona przez Maurera i Prausnitza<sup>(131)</sup>, zwana modyfikacją NRTL2.

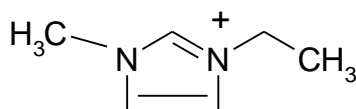
## 3. *Część eksperymentalna*

### 3.1. **B**adane substancje

Wszystkie substancje wykorzystywane do badań są w temperaturze pokojowej cieczami. Ciecze jonowe były używane po oddestylowaniu wody oraz innych lotnych zanieczyszczeń pod próżnią, w obecności tlenku fosforu (V) (bez kontaktu z cieczą jonową), natomiast diole przechowywane były w kolbach z sitami molekularnymi. Zawartość wody obecna w odczynnikach była kilkakrotnie mierzona podczas pomiarów za pomocą kulometrycznego miareczkowania metodą Karla Fischera. W tabeli 3.1.1 przedstawiono źródło pochodzenia, czystość stosowanych odczynników, a także ilość wody w ppm. Poniżej przedstawiono skróty, nazwy i struktury kationów i anionów omawianych cieczy jonowych oraz dioli.

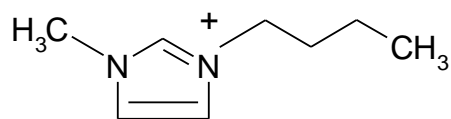
❖ **Kationy cieczy jonowych:**

- $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  1-etylo-3-metyloimidazoliowy (ang. 1-ethyl-3-methylimidazolium)

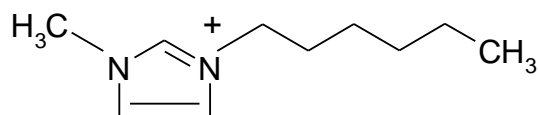




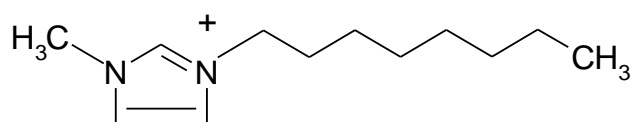
- $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  1-butylo-3-metyloimidazoliowy (ang. 1-butyl-3-methylimidazolium)



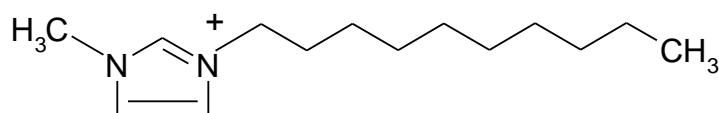
- $[\text{C}_6\text{mim}]^+$  1-hekso-3-metyloimidazoliowy (ang. 1-hexyl-3-methylimidazolium)



- $[\text{C}_8\text{mim}]^+$  1-oktylo-3-metyloimidazoliowy (ang. 1-octyl-3-methylimidazolium)

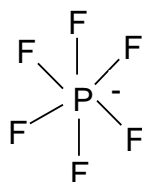


- $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$  1-decylo-3-metyloimidazoliowy (ang. 1-decyl-3-methylimidazolium)

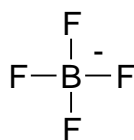


❖ **Aniony cieczy jonowych:**

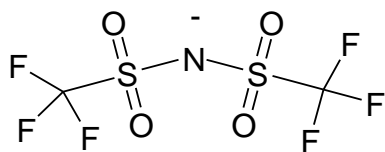
- $\text{PF}_6^-$  Heksafluorofosforan (ang. hexafluorophosphate)



- $\text{BF}_4^-$  Tetrafluoroboran (ang. tetrafluoroborate)

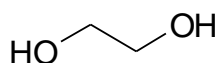


- $\text{NTf}_2^-$  bis(trifluorometylosulfonyl)imidek (ang. bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

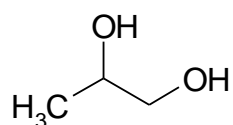


❖ **1,2-diole (diole wicynalne):**

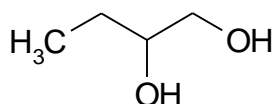
- Etano-1,2-diol, glikol etylenowy (ang. ethane-1,2-diol, ethylene glycol)



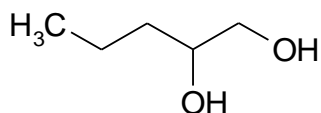
- Propano-1,2-diol (ang. propane-1,2-diol)



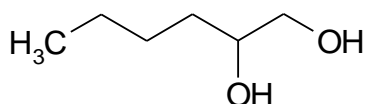
- Butano-1,2-diol (ang. Butane-1,2-diol)



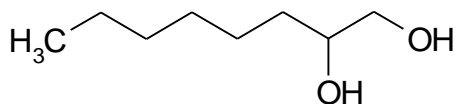
- Pentano-1,2-diol (ang. Pentane-1,2-diol)



- Heksano-1,2-diol (ang. hepane-1,2-diol)

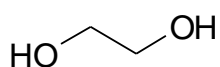


- Oktano-1,2-diol (ang. octane-1,2-diol)

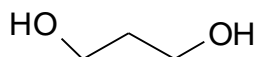


❖ **1,ω-diole (diole terminalne):**

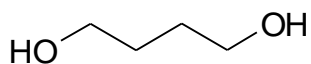
- Etano-1,2-diol, glikol etylenowy (ang. Ethane-1,2-diol, ethylene glycol)



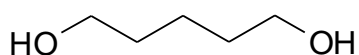
- Propano-1,3-diol (ang. propane-1,3-diol)



- Butano-1,4-diol (ang. Butane-1,4-diol)

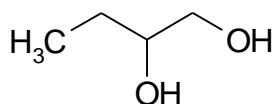


- Pentano-1,5-diol (ang. pentane-1,5-diol)

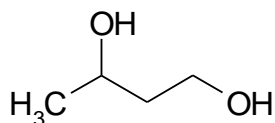


❖ **Izomery butanodiolu:**

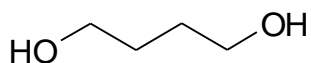
- Butano-1,2-diol (ang. butane-1,2-diol)



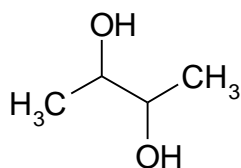
- Butano-1,3-diol (ang. butane-1,3-diol)



- Butano-1,4-diol (ang. butane-1,4-diol)



- Butno-2,3-diol (ang. butane-2,3-diol)



## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Tab.3.1.1 Charakterystyka odczynników użytych do pomiarów ciecz-ciecz

Związek	Źródło	Czystość	Zawartość wody [ppm]	Związek	Źródło	Czystość	Zawartość wody [ppm]
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Sigma-Aldrich	>97%	120	Propano-1,3-diol	Sigma-Aldrich	>99,6%	220
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Fluka	>97%	20	Butano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	>98%	450
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Sigma-Aldrich	>95%	160	Butano-1,3-diol	Sigma-Aldrich	>99%	200
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Synteza własna	>99%	90	Butano-1,4-diol	Sigma-Aldrich	>99%	180
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Merck	>99,5%	105	Butano-2,3-diol	Fluka	>99%	201
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Synteza własna	>99%	44	Pentano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	≥96%	210
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Synteza własna	>99%	57	Pentano-1,5-diol	Fluka	≥97%	109
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Synteza własna	>99%	65	Heksano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	>98%	400
Etano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	>99,8%	192	Oktano-1,2-diol	Sigma-Aldrich	>98%	280
Propano-1,2-diol	Fluka	>99,5%	180				

### 3.2 Wyznaczenie krzywej mieszalności

Wszystkie krzywe mieszalności ciecz-ciecz w układach dwuskładnikowych zostały wyznaczone metodą wizualną. W metodzie tej naczynko z mieszaniną substancji o znanym składzie umieszcza się w termostacie w temperaturze wyższej niż przewidywana temperatura przejścia fazowego, po czym powoli obniża się temperaturę aż do pojawienia się zmętnienia świadczącego o rozdzieleniu się faz i pojawieniu się obszaru ograniczonej mieszalności. W niektórych przypadkach stosowano wizualną metodę obserwacji zaniku punktu zmętnienia. Metoda ta umożliwiła wyznaczenie krzywych mieszalności układów, które charakteryzują się niską temperaturą krytyczną. W tym przypadku mieszanina cieczy jonowej i diolu, umieszczona w łaźni etanolowej, była chłodzona ciekłym azotem aż do momentu, w którym układ był dwufazowy, a po pewnym czasie układ ogrzewał się i przechodził w jednofazowy.

Eksperyment został przeprowadzony następująco:

- ✓ Do naczynka pomiarowego pobierano pipetą odpowiednią ilość substancji: cieczy jonowej i diolu;
- ✓ Sporządzono mieszaninę cieczy jonowej i alkoholu wielowodorotlenowego. Skład mieszaniny określono wagowo z dokładnością  $\pm 0,1\text{mg}$ ;
- ✓ Naczynko umieszczano w termostатовanej łaźni glikolowo-wodnej (w przypadku układów, w których obserwowano pojawienie się zmętnienia) lub etanolowej.
- ✓ Temperatura była wyznaczona przy użyciu czujnika RTD (ang. Resistance Temperature Detektor) z dokładnością  $\pm 5\text{mK}$ ;
- ✓ Odczytywano temperaturę zmętnienia roztworu;
- ✓ Szybkość chłodzenia medium wynosiła  $< 0,1\text{K/min}$ ;
- ✓ W łaźni wodnej znajdowało się mieszadło magnetyczne, które minimalizowało gradient temperatury w cieczy termostatujucej.

### 3.3 Oszacowanie błędu pomiarowego

Wszystkie otrzymane wartości temperatur przejścia fazowego dla określonego ułamka molowego są obarczone następującymi błędami:

1. Błąd systematyczny:  $\Delta x_s$

- Błąd wyznaczenia ułamka molowego, związany z odważeniem odczynników (diolu i cieczy jonowej) oraz uwzględniający czystość odczynników:  
 $\Delta m = \pm 0,002$  (3.3.1)

- Błąd związany ze wskazaniami czujki temperaturowej, wynikający z kalibracji:  
 $\Delta T_t = \pm 0,005 K$  (3.3.2)  
 Błąd ten jest określony na podstawie certyfikatu

- Błąd czasu reakcji:  
 Błąd ten dla układów, w których obserwowano punkt zmętnienia wynosi:

$$\begin{aligned} 0,1 K & - 60 s \text{ (szybkość chłodzenia)} \\ x & - 3 s \text{ (oszacowany czas reakcji)} \\ x & = 0,005 K \\ \Delta T_r & = \pm 0,005 K \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Natomiast dla układów, w których obserwowano moment zaniku punktu zmętnienia wynosi:

$$\begin{aligned} 1 K & - 60 s \text{ (szybkość chłodzenia)} \\ x & - 3 s \text{ (oszacowany czas reakcji)} \\ x & = 0,05 K \\ \Delta T_r & = \pm 0,05 K \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

- Błąd uwzględniający dokładność odczytu temperatury:

$$\Delta T_o = \pm 0,001 \Omega = \pm 0,003 K \quad (3.3.5)$$

## 2. Błąd losowy, odchylenie standardowe $\Delta x_L$

Na podstawie zmierzonych serii wyników  $x_1, x_2, x_3, \dots$  wyliczone zostały następujące wielkości:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) \quad (3.3.6)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.3.7)$$

$$S_x^- = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.3.8)$$

Ponieważ liczba wykonanych pomiarów była mniejsza niż 10 należy zastosować współczynniki studenta  $t_{\alpha, n-1}$  dla danego poziomu ufności  $(1-\alpha)$ . Aby mieć wysokie prawdopodobieństwo uzyskania wartości pojedynczego pomiaru  $x$  w danym przedziale, za poziom ufności przyjmujemy  $1-\alpha=0,95$ . Dla tego przedziału ufności oraz dla  $n-1$  stopni swobody ( $n$  oznacza liczbę pomiarów),  $t_{\alpha, n-1}=2,92$

Wówczas:

$$\text{Błąd losowy } \Delta x_L \equiv t_{\alpha, n-1} \cdot S_x^- \quad (3.3.9)$$

W przypadku układów, w których obserwowano punkt zmętnienia:

$$\Delta x_L = \sqrt{\frac{1}{6} [(318,83 - 318,87)^2 + (318,87 - 318,87)^2 + (318,92 - 318,87)^2]} \cdot 2,92 = 0,076 \quad (3.3.10)$$

Całkowity błąd pomiaru wynosi:

$$\Delta x = \sqrt{(\Delta x_L)^2 + \frac{1}{3} (\Delta x_s)^2} \quad (3.3.11)$$

$$\Delta x = \sqrt{(0,076)^2 + \frac{1}{3} (0,005 + 0,005 + 0,003)^2} \approx 0,076 \quad (3.3.12)$$

Natomiast dla tych układów, w których obserwowano punkt zaniku zmętnienia:

$$\Delta x_L = \sqrt{\frac{1}{6}[(267,2 - 267,2)^2 + (267,3 - 267,2)^2 + (267,2 - 267,2)^2]} \cdot 2,92 = 0,12 \quad (3.3.13)$$

Całkowity błąd pomiaru:

$$\Delta x = \sqrt{(\Delta x_L)^2 + \frac{1}{3}(\Delta x_s)^2} \quad (3.3.14)$$

$$\Delta x = \sqrt{(0,12)^2 + \frac{1}{3}(0,005 + 0,005 + 0,003)^2} \approx 0,12 \quad (3.3.15)$$



### 3.4 Zbadane układy

Tab.3.4.1 Zestawienie liczby wyznaczonych punktów pomiaru, numerów tabel oraz rysunków badanych układów.

Ciecz jonowa	diol	Liczba pkt	Nr tabeli	Nr rysunku
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	etano-1,2-diol	14	3.5.1	3.6.1
	heksano-1,2-diol	15		3.6.2
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	etano-1,2-diol	17	3.5.2	3.6.3
	propano-1,2-diol	20		3.6.4
	propano-1,3-diol	15		3.6.5
	butano-1,2-diol	18		3.6.6
	heksano-1,2-diol	15		3.6.7
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	etano-1,2-diol	15	3.5.3	3.6.8
	propano-1,2-diol	17		3.6.9
	propano-1,3-diol	16		3.6.10
	butano-1,2-diol	18		3.6.11
	butano-1,3-diol	18		3.6.12
	butano-2,3-diol	19		3.6.13
	butano-1,4-diol	20		3.6.14
	pentano-1,2-diol	17		3.6.15
	pentano-1,5-diol	13		3.6.16
	heksano-1,2-diol	21		3.6.17
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	propano-1,2-diol	19		3.6.18
	butano-1,2-diol	17		3.6.19

# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

	pentano-1,2-diol	<b>17</b>	<b>3.5.4</b>	<b>3.6.20</b>
	pentano-1,5-diol	<b>18</b>		<b>3.6.21</b>
	heksano-1,2-diol	<b>20</b>		<b>3.6.22</b>
	oktano-1,2-diol	<b>21</b>		<b>3.6.23</b>
<b>[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]</b>	propano-1,2-diol	<b>21</b>	<b>3.5.5</b>	<b>3.6.24</b>
	butano-1,2-diol	<b>17</b>		<b>3.6.25</b>
	butano-1,3-diol	<b>28</b>		<b>3.6.26</b>
	butano-1,4-diol	<b>23</b>		<b>3.6.27</b>
	butano-2,3-diol	<b>25</b>		<b>3.6.28</b>
	pentano-1,2-diol	<b>24</b>		<b>3.6.29</b>
	pentano-1,5-diol	<b>20</b>		<b>3.6.30</b>
	heksano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.31</b>
	oktano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.32</b>
<b>[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]</b>	propano-1,2-diol	<b>15</b>	<b>3.5.6</b>	<b>3.6.33</b>
	propano-1,3-diol	<b>25</b>		<b>3.6.34</b>
	butano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.35</b>
	butano-1,3-diol	<b>18</b>		<b>3.6.36</b>
	pentano-1,2-diol	<b>14</b>		<b>3.6.37</b>
	pentano-1,5-diol	<b>20</b>		<b>3.6.38</b>
	heksano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.39</b>
	oktano-1,2-diol	<b>17</b>		<b>3.6.40</b>
<b>[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]</b>	etano-1,2-diol	<b>23</b>	<b>3.5.7</b>	<b>3.6.41</b>
	propano-1,2-diol	<b>21</b>		<b>3.6.42</b>
	butano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.43</b>
	pentano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.44</b>
	pentano-1,5-diol	<b>13</b>		<b>3.6.45</b>
	heksano-1,2-diol	<b>19</b>		<b>3.6.46</b>
	oktano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.47</b>

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	etano-1,2-diol	<b>21</b>	<b>3.5.8</b>	<b>3.6.48</b>
	propano-1,2-diol	<b>22</b>		<b>3.6.49</b>
	butano-1,2-diol	<b>17</b>		<b>3.6.50</b>
	butano-1,3-diol	<b>27</b>		<b>3.6.51</b>
	butano-1,4-diol	<b>21</b>		<b>3.6.52</b>
	butano-2,3-diol	<b>0</b>		<b>Układ całkowicie mieszalny</b>
	pentano-1,2-diol	<b>17</b>		<b>3.6.53</b>
	pentano-1,5-diol	<b>21</b>		<b>3.6.54</b>
	heksano-1,2-diol	<b>19</b>		<b>3.6.55</b>
	oktano-1,2-diol	<b>18</b>		<b>3.6.56</b>

### 3.5 Wyniki pomiarów

Tab.3.5.1 Równowaga ciecz-ciecz w układzie heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Etano-1,2-diol</b>							
0,095	337,36	0,198	342,15	0,400	339,92	0,584	330,77
0,107	340,73	0,237	342,18	0,452	338,03	0,646	326,26
0,112	341,56	0,284	342,01	0,487	336,59		
0,147	341,99	0,345	341,36	0,535	333,52		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,056	391,61	0,208	398,49	0,390	395,20	0,537	382,49
0,074	395,68	0,250	398,19	0,442	392,91	0,587	376,39
0,116	397,41	0,295	397,84	0,459	391,18	0,627	369,51
0,154	398,01	0,334	397,15	0,494	388,32		

Tab.3.5.2 Równowaga ciecz-ciecz w układzie heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Etano-1,2-diol</b>							
0,014	302,07	0,173	349,33	0,362	347,07	0,666	325,36
0,015	295,41	0,206	349,05	0,437	343,49	0,727	317,01
0,025	320,58	0,207	348,71	0,507	339,63		
0,067	342,14	0,253	348,49	0,522	338,05		
0,106	346,69	0,295	348,12	0,592	332,92		
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,049	318,35	0,209	326,50	0,360	323,99	0,558	315,27
0,051	320,58	0,251	325,99	0,438	322,34	0,624	312,19
0,063	322,39	0,306	325,34	0,440	321,63	0,644	310,58
0,089	324,60	0,342	324,87	0,497	319,44	0,647	310,24
0,147	326,33	0,360	324,25	0,535	316,62	0,707	305,89
<b>Propano-1,3-diol</b>							
0,025	327,58	0,144	358,27	0,376	356,54	0,643	340,54
0,037	337,16	0,179	358,30	0,438	354,51	0,72	332,80
0,080	351,89	0,243	358,90	0,500	349,99	0,763	324,90
0,103	357,24	0,301	358,08	0,555	346,74		

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,047	325,78	0,183	330,98	0,370	327,28	0,671	306,61
0,064	328,24	0,197	330,98	0,415	325,48	0,700	303,68
0,076	328,81	0,224	330,81	0,500	320,96	0,777	293,73
0,096	330,45	0,268	330,32	0,540	317,85		
0,138	331,06	0,321	329,28	0,604	313,44		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,020	351,00	0,133	368,49	0,278	366,78	0,524	351,32
0,058	363,60	0,153	368,52	0,346	364,93	0,596	343,57
0,096	366,50	0,205	368,07	0,392	362,74	0,627	339,96
0,119	368,19	0,253	367,27	0,458	358,16		

Tab.3.5.3 Równowaga ciecz-ciecz w układzie heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy[Camim][PF<sub>6</sub>](1) + diol(2)

<b>x<sub>1</sub></b>	<b>T/K</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>T/K</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>T/K</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>T/K</b>
<b>Etano-1,2-diol</b>							
0,073	353,55	0,173	360,65	0,329	357,45	0,459	350,65
0,092	358,19	0,222	360,65	0,348	357,04	0,480	348,20
0,113	360,42	0,228	360,47	0,397	354,18	0,517	342,03
0,143	360,80	0,287	359,25	0,454	351,02		
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,042	308,28	0,144	327,95	0,377	325,50	0,624	311,25
0,050	314,60	0,188	328,09	0,451	322,13	0,657	307,99
0,065	320,14	0,240	328,09	0,517	319,11		
0,094	324,24	0,256	327,83	0,541	317,16		
0,135	327,73	0,295	327,25	0,570	314,05		
<b>Propano-1,3-diol</b>							
0,033	343,27	0,091	363,15	0,242	365,91	0,505	355,60
0,050	352,00	0,134	366,02	0,301	365,10	0,569	351,79
0,052	356,76	0,178	366,07	0,365	362,62	0,588	349,93
0,067	359,29	0,180	366,17	0,454	359,19	0,613	347,50
<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,039	318,16	0,163	322,62	0,348	320,82	0,611	311,76
0,040	314,36	0,183	322,52	0,408	320,15	0,703	302,88
0,055	320,77	0,188	322,40	0,448	318,24	0,797	292,64
0,082	321,67	0,275	321,92	0,500	316,25		
0,126	321,91	0,328	321,45	0,606	312,24		
<b>Butano-1,3-diol</b>							
0,045	333,40	0,299	343,62	0,523	336,97	0,744	316,90
0,102	340,02	0,317	343,43	0,539	335,29	0,817	306,59
0,163	342,88	0,363	342,52	0,610	330,69	0,889	295,95
0,218	343,90	0,439	340,19	0,693	324,16		
0,265	343,98	0,508	338,05	0,728	319,39		
<b>Butano-1,4-diol</b>							
0,011	307,12	0,154	360,44	0,358	358,83	0,581	350,45
0,018	323,98	0,204	361,13	0,391	358,15	0,634	345,73

# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

0,024	332,03	0,251	360,65	0,433	357,25	0,649	343,42
0,046	345,15	0,320	359,10	0,501	354,14	0,724	337,43
0,091	356,22	0,344	358,84	0,542	352,34	0,809	316,17
<b>Butano-2,3-diol</b>							
0,033	312,89	0,106	318,04	0,251	318,31	0,543	306,34
0,042	313,86	0,139	318,83	0,305	317,12	0,578	302,98
0,044	313,70	0,179	319,08	0,401	314,63	0,661	296,76
0,060	316,46	0,203	318,89	0,446	311,91	0,784	282,32
0,064	316,62	0,221	318,84	0,511	308,29		
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,040	325,47	0,149	332,63	0,304	330,52	0,432	326,29
0,054	329,19	0,184	332,68	0,335	329,85	0,457	324,63
0,067	331,11	0,216	332,66	0,355	329,03		
0,098	332,19	0,238	332,34	0,364	328,61		
0,117	332,53	0,266	331,80	0,400	327,34		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,037	342,50	0,182	363,34	0,274	363,02	0,463	351,83
0,065	354,31	0,198	363,49	0,297	362,46		
0,082	357,52	0,231	363,35	0,346	361,35		
0,139	362,27	0,248	363,21	0,397	358,15		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,037	337,53	0,197	348,27	0,499	338,27	0,729	314,84
0,049	342,99	0,225	347,58	0,523	336,17	0,796	305,09
0,050	344,97	0,228	347,60	0,571	331,39	0,847	293,20
0,066	347,16	0,270	347,22	0,603	328,66		
0,111	347,76	0,358	345,68	0,648	324,10		
0,157	348,29	0,428	342,19	0,694	319,09		

Tab.3.5.4 Równowaga ciecz-ciecz w układzie bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,079	283,67	0,166	292,00	0,231	292,41	0,346	291,56
0,101	288,02	0,178	292,17	0,251	292,41	0,387	290,54
0,128	290,55	0,190	292,28	0,271	292,33	0,400	290,13
0,144	291,49	0,202	292,32	0,292	292,22	0,438	289,04
0,151	291,70	0,214	292,38	0,317	291,95		
<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,085	297,44	0,196	302,06	0,257	302,08	0,401	299,45
0,115	299,91	0,207	302,13	0,278	301,99	0,418	298,67
0,145	301,37	0,213	302,12	0,315	301,56		
0,182	301,96	0,228	302,12	0,331	301,27		
0,193	302,06	0,238	302,10	0,392	299,75		
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,09	321,30	0,186	323,93	0,259	323,97	0,412	322,75

# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

0,113	322,17	0,198	323,98	0,282	323,94	0,439	322,41
0,126	322,69	0,209	323,98	0,294	323,88		
0,142	323,27	0,226	323,99	0,311	323,72		
0,157	323,61	0,239	323,98	0,347	323,42		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,129	345,89	0,227	349,66	0,287	349,65	0,411	348,56
0,149	347,95	0,238	349,68	0,304	349,62	0,431	348,21
0,185	349,06	0,249	349,69	0,324	349,54	0,453	347,41
0,197	349,32	0,263	349,68	0,351	349,37		
0,211	349,55	0,278	349,66	0,380	349,05		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,089	345,80	0,178	350,53	0,230	350,82	0,351	348,78
0,106	347,41	0,192	350,70	0,252	350,80	0,381	347,52
0,119	348,63	0,199	350,80	0,275	350,62		
0,136	349,49	0,216	350,82	0,297	350,26		
0,148	349,95	0,224	350,83	0,322	349,77		
<b>Oktano-1,2-diol</b>							
0,096	386,9	0,179	392,9	0,231	393,1	0,325	391,9
0,100	387,5	0,187	393,0	0,245	393,0	0,348	391,0
0,125	390,2	0,197	393,1	0,265	392,8	0,384	389,9
0,132	390,8	0,210	393,2	0,285	392,5	0,414	388,6
0,153	391,9	0,217	393,2	0,304	392,2	0,449	387,2

Tab.3.5.5 Równowaga ciecz-ciecz w układzie bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,097	287,82	0,165	290,73	0,233	291,03	0,313	290,42
0,120	289,27	0,182	290,91	0,243	291,03	0,336	289,87
0,126	289,50	0,190	290,96	0,254	291,01	0,350	289,33
0,132	289,77	0,200	290,99	0,268	290,98		
0,142	290,05	0,204	291,00	0,280	290,89		
0,158	290,58	0,218	291,00	0,287	290,83		
<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,085	285,51	0,215	288,22	0,357	286,58	0,487	281,13
0,113	286,55	0,223	288,22	0,380	286,01	0,559	277,68
0,140	287,41	0,256	288,12	0,385	285,79		
0,178	288,03	0,295	287,97	0,424	284,13		
0,203	288,20	0,316	287,52	0,455	282,66		
<b>Butano-1,3-diol</b>							
0,075	314,71	0,161	319,37	0,262	319,71	0,377	317,57
0,091	316,41	0,165	319,39	0,286	319,57	0,402	316,88
0,098	316,95	0,181	319,61	0,305	319,33	0,432	316,17
0,104	317,42	0,204	319,68	0,328	319,10	0,444	315,71
0,123	318,46	0,213	319,75	0,343	318,72	0,452	315,36
0,130	318,81	0,218	319,75	0,344	318,72	0,467	314,68

# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

0,143	319,04	0,240	319,77	0,361	318,13	0,539	312,06
<b>Butano-1,4-diol</b>							
0,095	334,77	0,151	341,22	0,229	341,82	0,400	339,13
0,112	337,83	0,158	341,39	0,255	341,78	0,425	338,11
0,116	338,53	0,178	341,56	0,290	341,68	0,433	337,65
0,120	339,10	0,194	341,62	0,318	341,57	0,456	336,57
0,121	339,57	0,210	341,85	0,354	341,09	0,491	334,90
0,138	340,62	0,224	341,82	0,373	340,45		
<b>Butano-2,3-diol</b>							
0,095	279,60	0,193	282,02	0,249	282,03	0,367	280,20
0,114	280,73	0,205	282,11	0,254	282,01	0,373	279,95
0,125	281,05	0,209	282,11	0,265	281,98	0,388	279,44
0,131	281,33	0,211	282,09	0,290	281,76	0,421	278,30
0,140	281,54	0,216	282,10	0,302	281,60		
0,154	281,73	0,227	282,07	0,324	281,13		
0,173	281,92	0,239	282,07	0,347	280,68		
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,126	303,15	0,207	304,27	0,241	304,30	0,307	303,97
0,140	303,69	0,211	304,28	0,253	304,30	0,332	303,45
0,158	303,98	0,216	304,28	0,261	304,28	0,361	302,85
0,172	304,11	0,223	304,29	0,276	304,28	0,412	301,26
0,188	304,21	0,230	304,31	0,290	304,22	0,477	298,20
0,195	304,24	0,233	304,31	0,298	304,14		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,129	343,21	0,204	345,94	0,259	346,18	0,315	346,03
0,153	344,28	0,213	346,05	0,267	346,18	0,326	345,95
0,166	344,87	0,227	346,13	0,276	346,16	0,356	345,67
0,185	345,64	0,237	346,16	0,286	346,15	0,390	345,06
0,198	345,86	0,251	346,17	0,300	346,09	0,446	343,66
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,115	327,28	0,177	328,57	0,234	328,48	0,379	325,83
0,125	327,80	0,190	328,59	0,250	328,34	0,409	324,75
0,140	328,26	0,193	328,59	0,275	328,14	0,461	321,78
0,151	328,45	0,201	328,57	0,307	327,61		
0,160	328,55	0,216	328,56	0,338	326,96		
<b>Oktano-1,2-diol</b>							
0,080	363,12	0,149	368,13	0,213	368,63	0,303	367,55
0,097	365,22	0,167	368,33	0,222	368,58	0,337	366,64
0,107	365,92	0,184	368,58	0,242	368,54	0,428	363,71
0,131	367,48	0,194	368,62	0,260	368,32		
0,136	367,70	0,201	368,64	0,284	367,94		



# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Tab.3.5.6 Równowaga ciecz-ciecz w układzie bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,100	282,85	0,173	289,46	0,218	290,20	0,265	288,86
0,116	285,62	0,190	289,95	0,232	289,98	0,278	287,54
0,132	286,94	0,199	290,20	0,247	289,59	0,296	285,77
0,155	288,36	0,208	290,20	0,252	289,40		
<b>Propano-1,3-diol</b>							
0,025	329,04	0,111	355,82	0,263	356,15	0,492	342,43
0,039	336,84	0,145	356,64	0,272	355,82	0,536	338,36
0,045	341,10	0,159	356,79	0,299	355,01	0,571	335,09
0,056	345,60	0,183	356,83	0,332	353,63	0,642	327,45
0,068	350,08	0,203	356,84	0,388	350,80		
0,083	354,29	0,224	356,85	0,423	348,22		
0,085	354,70	0,230	356,82	0,462	345,29		
<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,080	272,14	0,152	274,11	0,196	274,31	0,253	273,97
0,108	273,24	0,165	274,22	0,206	274,31	0,263	273,78
0,118	273,51	0,172	274,24	0,213	274,29	0,281	273,51
0,131	273,77	0,182	274,28	0,226	274,22		
0,145	274,04	0,189	274,29	0,235	274,13		
<b>Butano-1,3-diol</b>							
0,097	319,30	0,184	321,35	0,258	321,21	0,363	318,74
0,115	320,12	0,198	321,38	0,266	321,16	0,394	317,53
0,132	320,74	0,219	321,38	0,277	321,00	0,448	315,46
0,151	321,08	0,227	321,39	0,307	320,54		
0,166	321,24	0,243	321,36	0,331	319,95		
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,154	281,93	0,204	282,30	0,238	282,30	0,280	282,22
0,168	282,09	0,211	282,31	0,248	282,30	0,299	282,12
0,185	282,24	0,218	282,31	0,255	282,29		
0,197	282,29	0,229	282,31	0,269	282,25		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,146	343,76	0,195	345,26	0,240	345,39	0,311	345,18
0,152	344,02	0,200	345,32	0,255	345,40	0,325	344,91
0,165	344,59	0,210	345,35	0,269	345,37	0,365	343,90
0,169	344,70	0,220	345,36	0,279	345,34	0,418	342,58
0,186	345,10	0,230	345,37	0,297	345,27	0,467	340,98
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,114	302,30	0,192	303,64	0,263	303,56	0,342	302,25
0,130	302,69	0,206	303,68	0,273	303,48	0,362	301,82
0,145	303,04	0,216	303,69	0,284	303,33	0,227	303,69
0,162	303,29	0,236	303,67	0,294	303,19		
0,181	303,57	0,249	303,63	0,316	302,80		
<b>Oktano-1,2-diol</b>							
0,086	341,22	0,141	344,37	0,211	344,38	0,276	343,43

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

0,095	342,60	0,159	344,46	0,221	344,31	0,307	342,80
0,104	343,41	0,175	344,46	0,232	344,17		
0,120	344,07	0,188	344,46	0,246	343,97		
0,130	344,26	0,200	344,44	0,257	343,71		

Tab.3.5.7 Równowaga ciecz-ciecz w układzie bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) + diole(2)

x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
<b>Etano-1,2-diol</b>							
0,053	361,48	0,127	365,42	0,190	364,40	0,277	358,63
0,066	363,28	0,136	365,45	0,200	363,82	0,311	355,82
0,077	364,15	0,146	365,43	0,213	362,88	0,351	350,72
0,089	364,66	0,154	365,26	0,237	361,70	0,390	346,34
0,100	365,02	0,170	364,95	0,255	360,50	0,429	340,07
0,116	365,22	0,180	364,59	0,263	359,88		
<b>Propano-1,2-diol</b>							
0,091	284,97	0,167	295,13	0,209	295,42	0,307	289,34
0,107	289,37	0,173	295,30	0,217	295,34	0,343	286,56
0,124	292,22	0,179	295,34	0,230	294,89	0,400	280,90
0,138	293,38	0,186	295,40	0,241	294,53		
0,150	294,31	0,192	295,42	0,258	293,39		
0,157	294,74	0,199	295,43	0,277	292,22		
<b>Butano-1,2-diol</b>							
0,118	261,9	0,187	268,7	0,232	269,4	0,301	268,5
0,141	265,1	0,191	268,8	0,241	269,5	0,36	267,1
0,159	266,6	0,201	269,1	0,248	269,4	0,427	265,0
0,173	267,9	0,212	269,3	0,268	269,2		
0,177	268,2	0,225	269,4	0,286	269,0		
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,082	257,2	0,149	265,9	0,186	266,2	0,241	264,9
0,094	261,9	0,157	266,1	0,189	266,2	0,248	264,4
0,118	264,9	0,167	266,2	0,200	266,1	0,251	264,2
0,134	265,6	0,172	266,2	0,209	265,9		
0,141	265,8	0,181	266,2	0,218	265,7		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,111	341,87	0,160	347,92	0,251	348,50	0,294	345,68
0,119	344,38	0,179	348,43	0,258	348,37		
0,129	345,44	0,207	348,60	0,267	347,95		
0,142	346,89	0,233	348,59	0,278	347,08		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,081	278,49	0,150	281,49	0,199	281,70	0,274	281,47
0,103	280,34	0,161	281,56	0,208	281,69	0,293	281,24
0,121	280,93	0,173	281,64	0,221	281,69	0,302	281,13
0,128	281,19	0,183	281,69	0,240	281,64	0,320	280,87
0,141	281,39	0,192	281,70	0,258	281,56		

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Oktano-1,2-diol							
0,096	318,48	0,164	320,69	0,207	320,81	0,278	320,51
0,111	319,39	0,173	320,73	0,220	320,79	0,297	320,30
0,135	320,12	0,180	320,75	0,228	320,78	0,321	319,87
0,148	320,44	0,189	320,78	0,248	320,70		
0,155	320,57	0,201	320,81	0,264	320,63		

Tab.3.5.8 Równowaga ciecz-ciecz w układzie bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-decylo-3-metyloimidazoliowy [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) + diole(2)

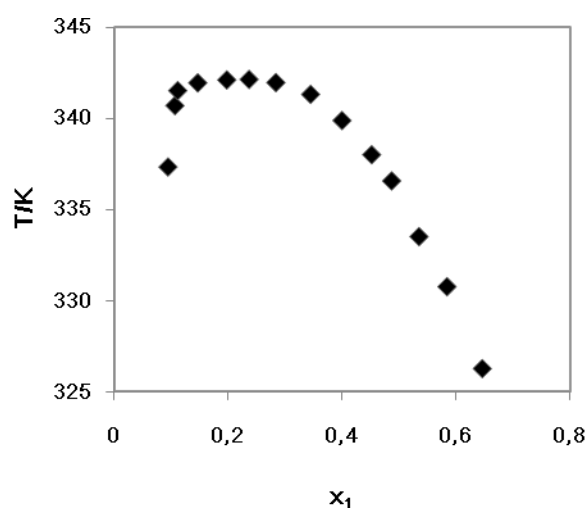
x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K	x <sub>1</sub>	T/K
Etano-1,2-diol							
0,020	353,2	0,113	379,6	0,201	375,8	0,320	365,5
0,032	363,6	0,124	379,7	0,219	375,1	0,369	359,7
0,043	370,0	0,138	379,3	0,237	373,1		
0,065	376,9	0,152	378,9	0,260	371,7		
0,087	379,0	0,163	378,4	0,294	367,8		
0,107	379,7	0,179	377,5	0,304	366,6		
Propano-1,2-diol							
0,058	299,23	0,140	305,72	0,201	306,00	0,251	304,01
0,072	301,87	0,155	305,98	0,210	305,77	0,265	303,00
0,090	303,56	0,163	306,01	0,216	305,64	0,279	301,76
0,104	304,34	0,180	306,04	0,220	305,43	0,287	301,16
0,115	304,74	0,189	306,04	0,231	304,83		
0,131	305,41	0,196	306,03	0,243	304,34		
Butano-1,2-diol							
0,096	262,2	0,142	267,8	0,210	268,4	0,290	266,2
0,105	263,4	0,153	268,2	0,222	268,3	0,306	265,0
0,121	265,6	0,166	268,4	0,236	268,1		
0,125	266,0	0,182	268,5	0,255	267,7		
0,133	266,9	0,197	268,4	0,267	267,2		
Butano-1,3-diol							
0,052	324,50	0,158	332,65	0,237	332,54	0,343	329,23
0,070	327,80	0,174	332,71	0,254	332,33	0,358	328,67
0,078	329,19	0,188	332,65	0,266	332,03	0,377	327,92
0,090	330,30	0,192	332,70	0,277	331,54	0,405	326,54
0,111	331,26	0,199	332,69	0,286	331,19	0,431	325,33
0,127	332,15	0,216	332,71	0,309	330,63	0,441	324,87
0,151	332,56	0,218	332,68	0,318	330,27		
Butano-1,4-diol							
0,074	347,24	0,137	359,95	0,229	360,71	0,325	357,45
0,080	348,85	0,154	360,69	0,234	360,74	0,342	356,47
0,086	350,63	0,176	360,79	0,245	360,41	0,489	347,91
0,099	353,21	0,198	360,87	0,259	359,91		
0,117	356,90	0,199	360,87	0,275	359,51		
0,123	358,28	0,217	361,05	0,296	358,72		

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

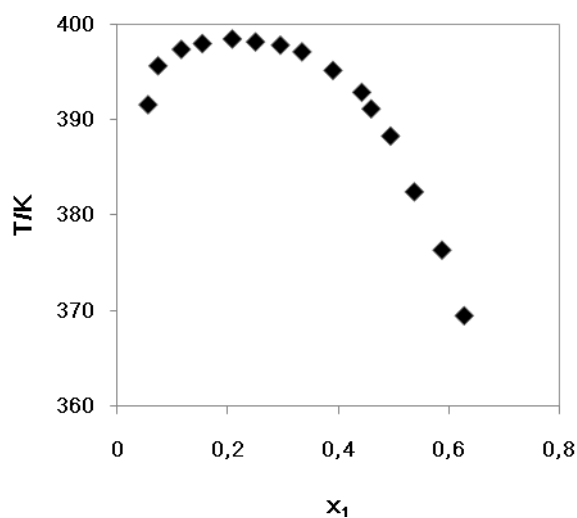
<b>Pentano-1,2-diol</b>							
0,088	248,8	0,165	258,0	0,217	258,1	0,283	256,9
0,104	253,7	0,174	258,1	0,224	258,1	0,302	256,0
0,115	256,0	0,186	258,1	0,239	257,9		
0,134	257,1	0,198	258,1	0,259	257,6		
0,145	257,5	0,206	258,1	0,269	257,3		
<b>Pentano-1,5-diol</b>							
0,050	341,50	0,168	356,10	0,262	356,28	0,361	354,04
0,066	344,82	0,187	356,36	0,274	356,07	0,381	353,36
0,100	351,33	0,200	356,38	0,294	355,77	0,419	351,96
0,112	353,16	0,217	356,32	0,307	355,69		
0,126	354,58	0,229	356,33	0,324	355,23		
0,144	355,65	0,248	356,33	0,342	354,67		
<b>Heksano-1,2-diol</b>							
0,109	264,3	0,156	267,1	0,198	267,5	0,253	267,3
0,116	265,0	0,164	267,2	0,202	267,5	0,274	266,9
0,126	265,8	0,176	267,4	0,213	267,5	0,291	266,5
0,138	266,5	0,183	267,5	0,224	267,5	0,309	265,9
0,150	267,0	0,192	267,5	0,238	267,4		
<b>Oktano-1,2-diol</b>							
0,083	298,42	0,133	301,82	0,205	302,63	0,289	302,22
0,087	299,09	0,146	302,18	0,224	302,64	0,302	301,98
0,091	299,86	0,168	302,41	0,241	302,59	0,314	301,73
0,101	300,43	0,184	302,59	0,259	302,48		
0,114	301,16	0,192	302,64	0,273	302,39		

### 3.6 Otrzymane diagramy fazowe

Wszystkie otrzymane diagramy fazowe charakteryzują się górną krytyczną temperaturą mieszalności (ang. Upper Critical Solution Temperature, UCST). Poniższe wykresy przedstawiają zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności od ułamka molowego cieczy jonowej,  $x_1$ .

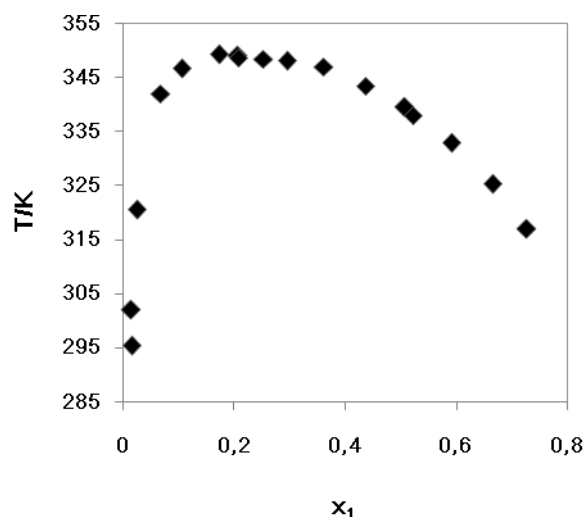


Rys.3.6.1 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z etano-1,2-diolem(2)

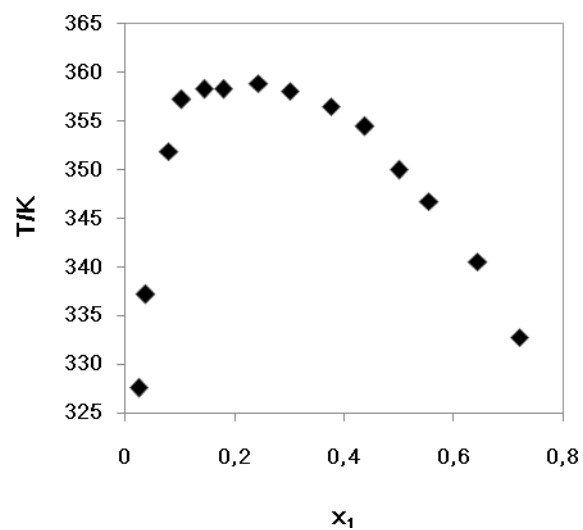


Rys.3.6.2 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)

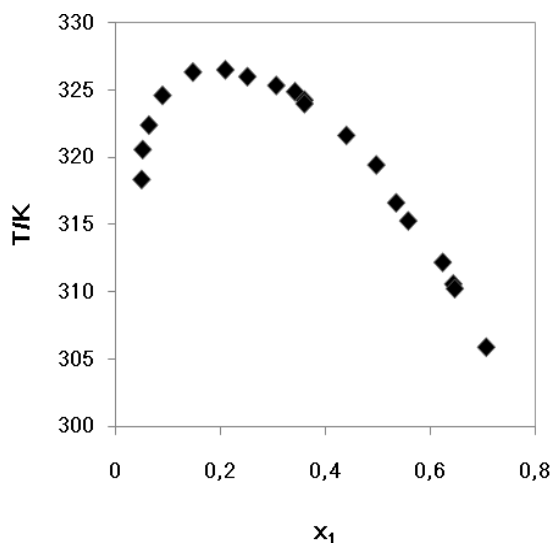
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



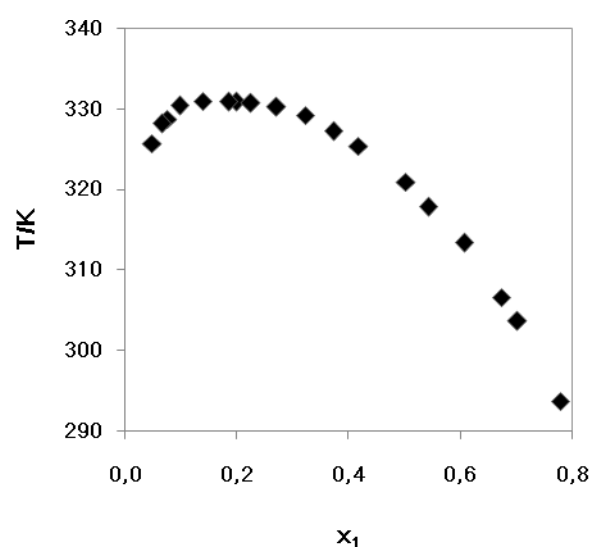
Rys.3.6.3 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z etano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.5 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z propano-1,3-diolem(2)

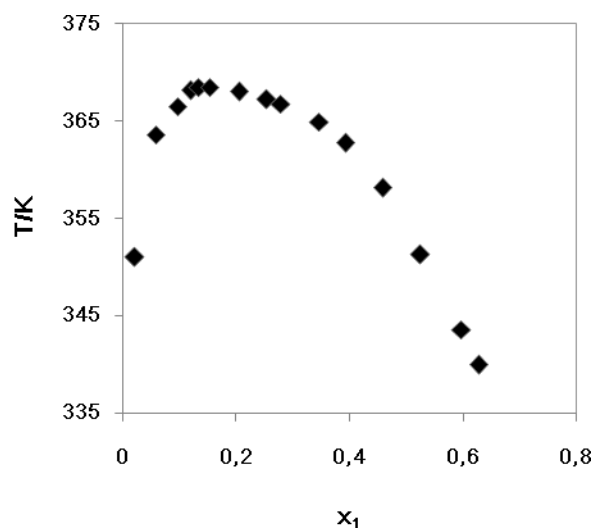


Rys.3.6.4 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

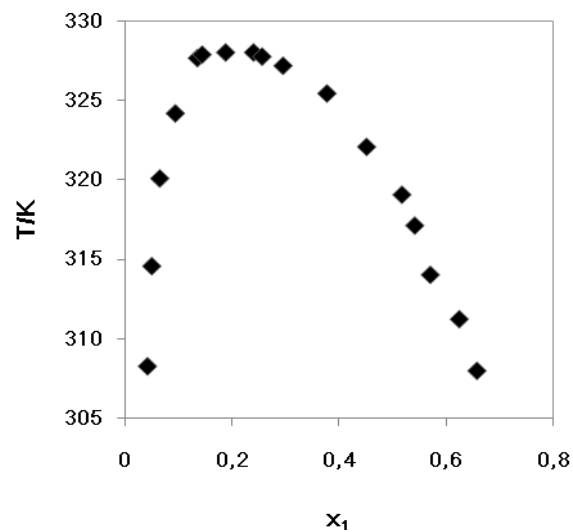


Rys.3.6.6 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)

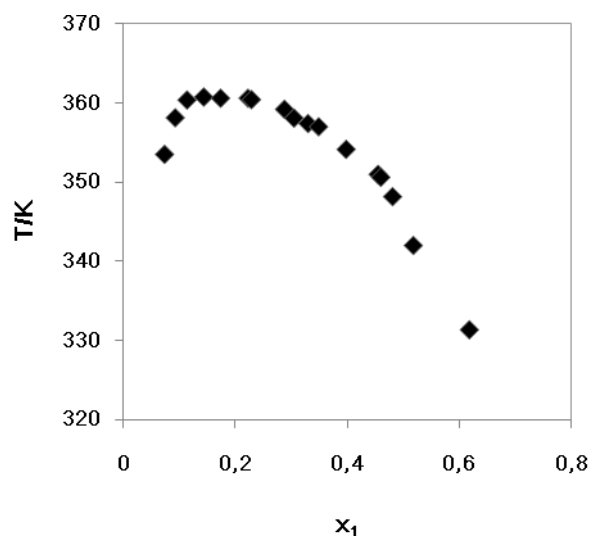
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



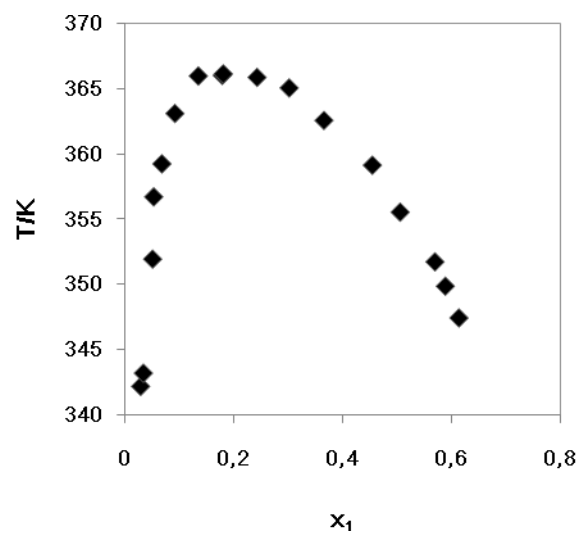
Rys.3.6.7 Diagram fazowy mieszalności  
 $[C_6mim][PF_6](1)$  z heksano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.9 Diagram fazowy mieszalności  
 $[C_8mim][PF_6](1)$  z propano-1,2-diolem(2)

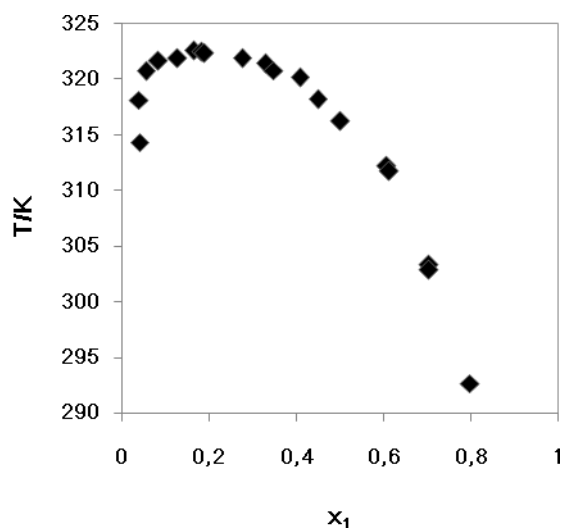


Rys.3.6.8 Diagram fazowy mieszalności  
 $[C_8mim][PF_6](1)$  z etano-1,2-diolem(2)

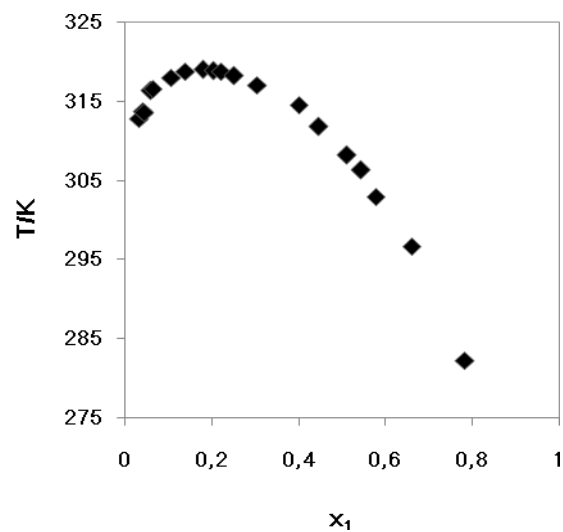


Rys.3.6.10 Diagram fazowy mieszalności  
 $[C_8mim][PF_6](1)$  z propano-1,3-diolem(2)

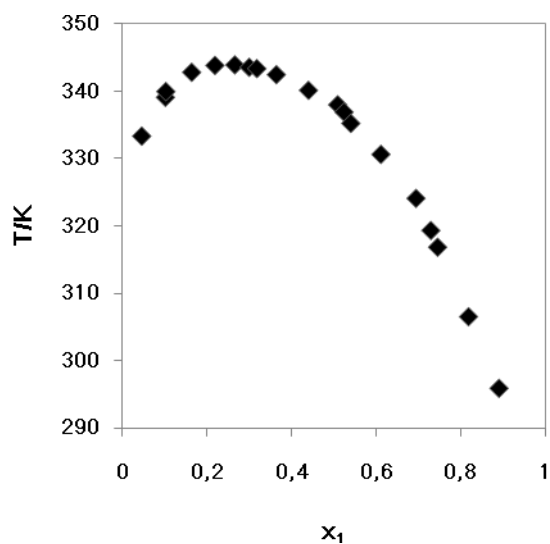
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



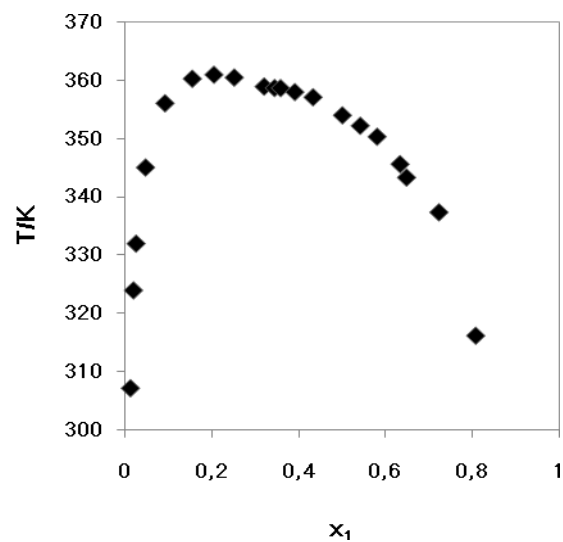
Rys.3.6.11 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.13 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z butano-2,3-diolem(2)



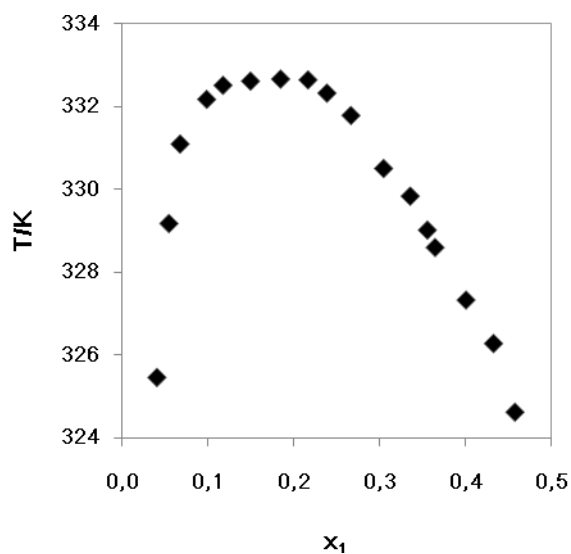
Rys.3.6.12 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z butano-1,3-diolem(2)



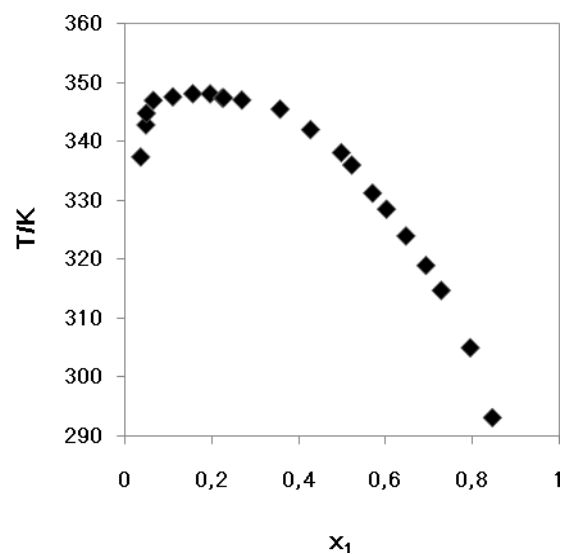
Rys.3.6.14 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z butano-1,4-diolem(2)



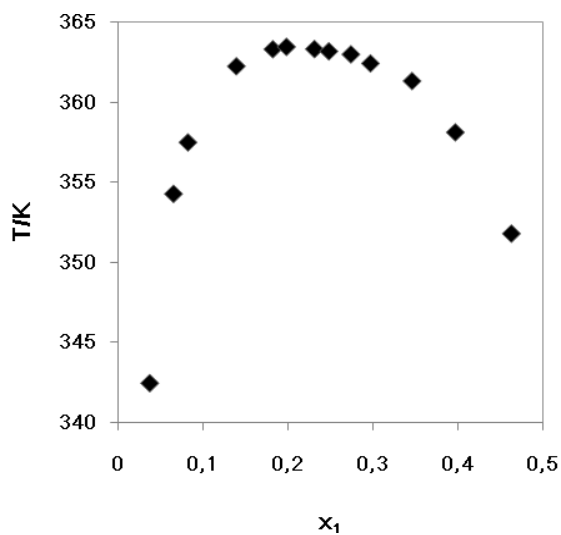
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



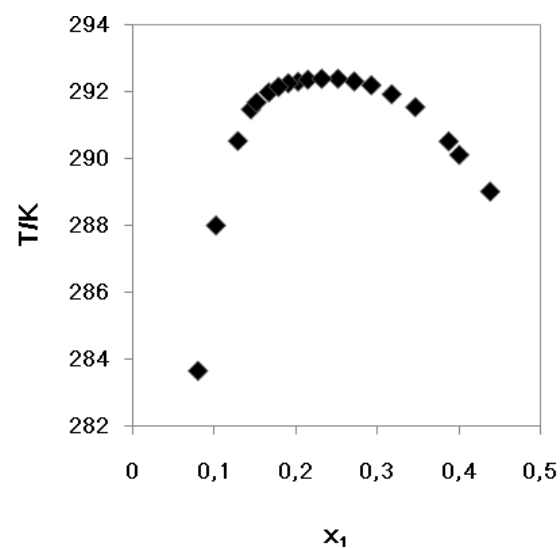
Rys.3.6.15 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.17 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)

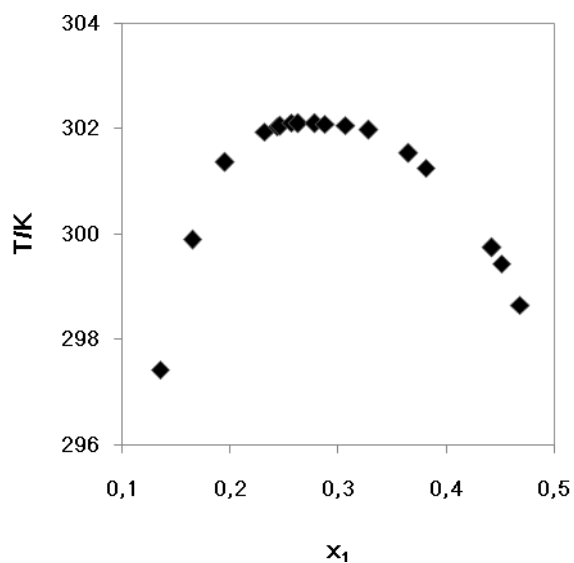


Rys.3.6.16 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)

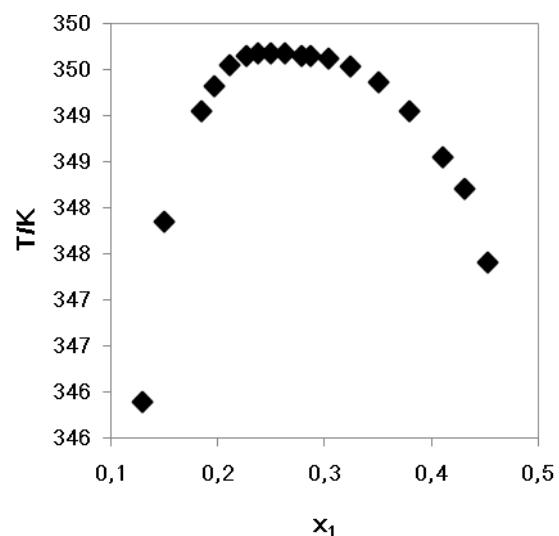


Rys.3.6.18 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

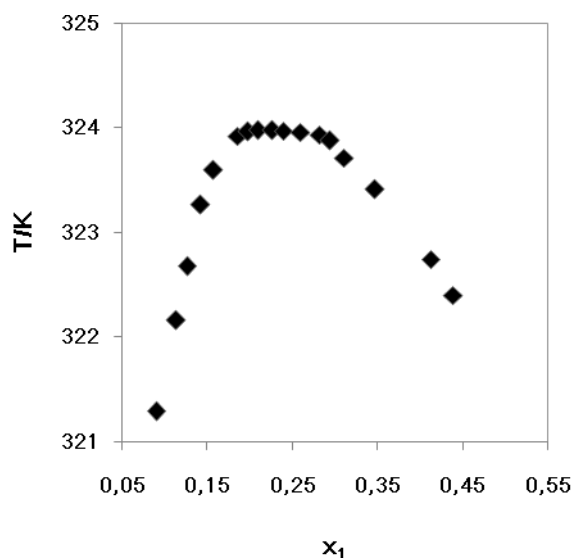
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



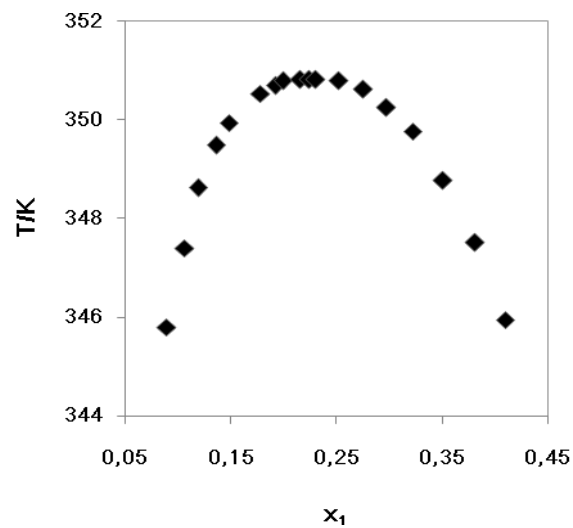
Rys.3.6.19 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.21 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)

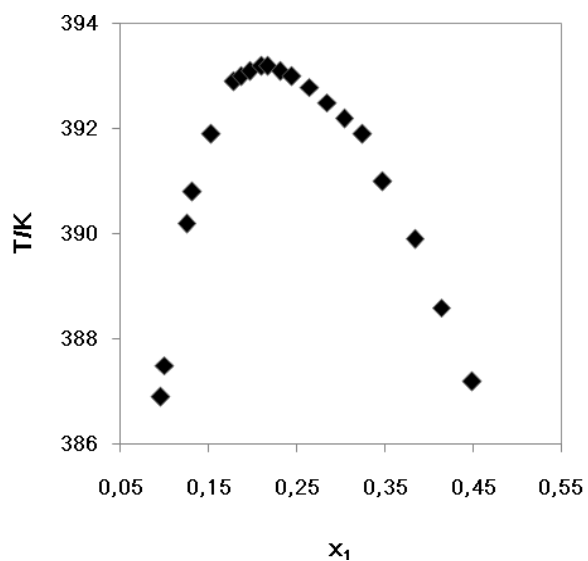


Rys.3.6.20 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)

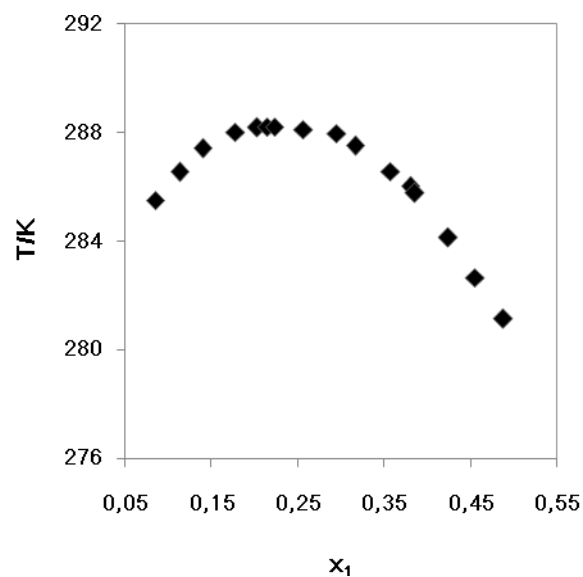


Rys.3.6.22 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)

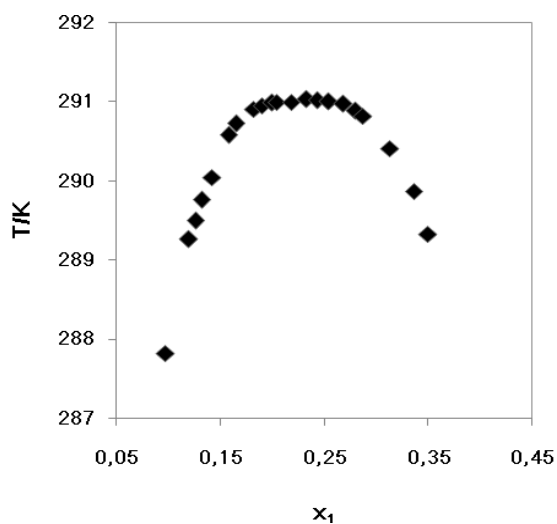
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



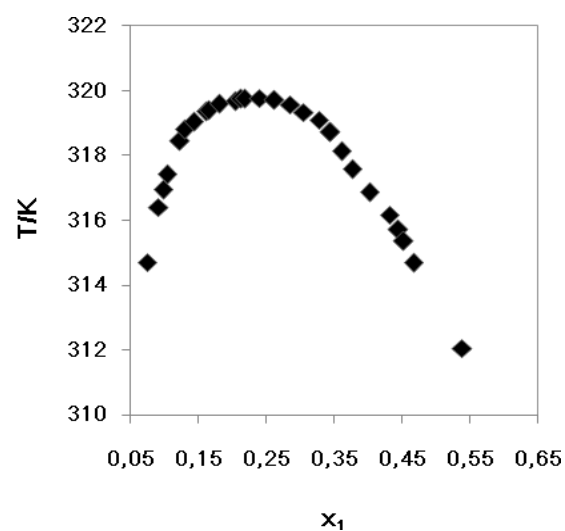
Rys.3.6.23 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z oktano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.25 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)

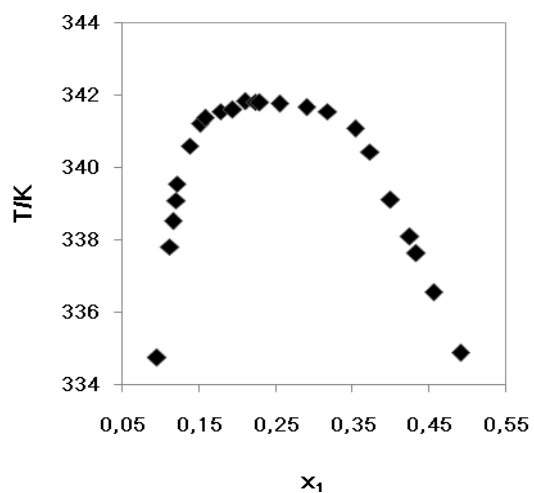


Rys.3.6.24 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

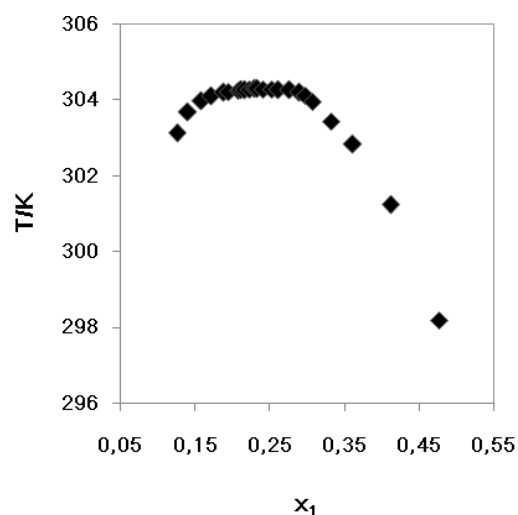


Rys.3.6.26 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,3-diolem(2)

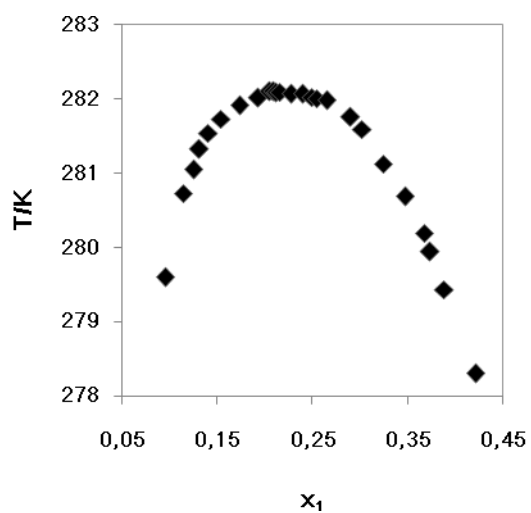
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



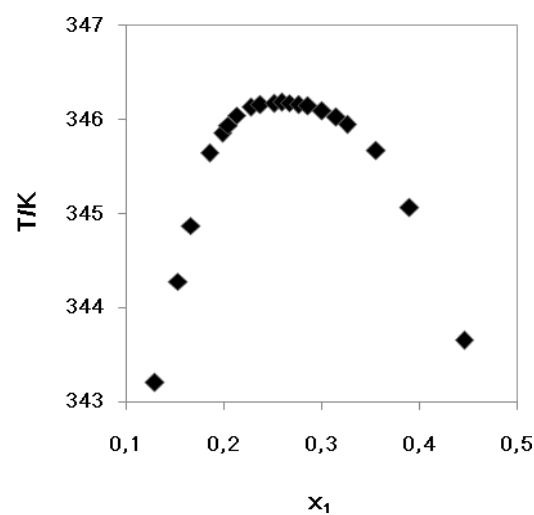
Rys.3.6.27 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,4-diolem(2)



Rys.3.6.29 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)

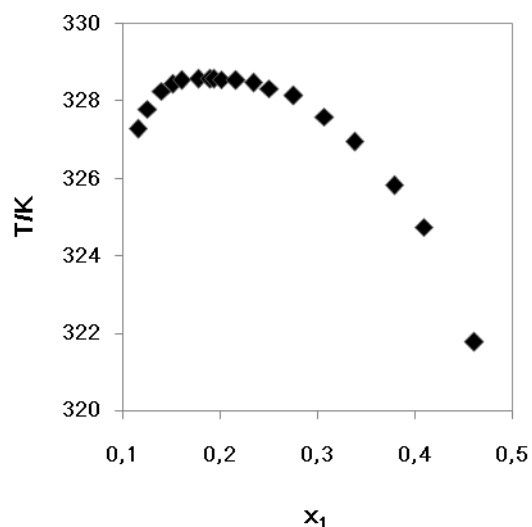


Rys.3.6.28 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-2,3-diolem(2)

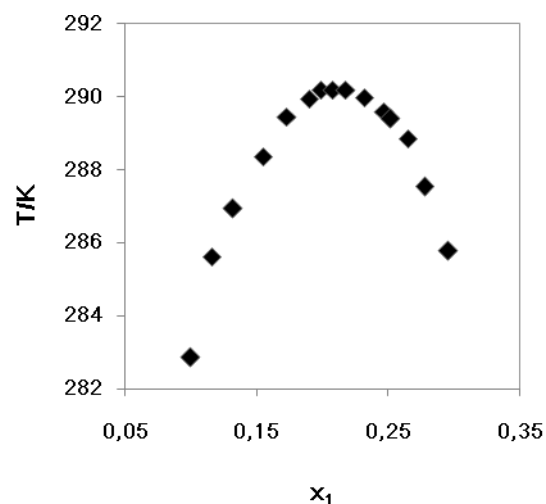


Rys.3.6.30 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)

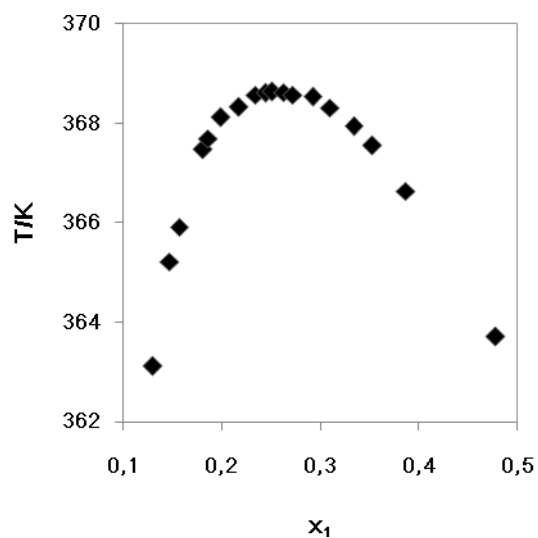
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



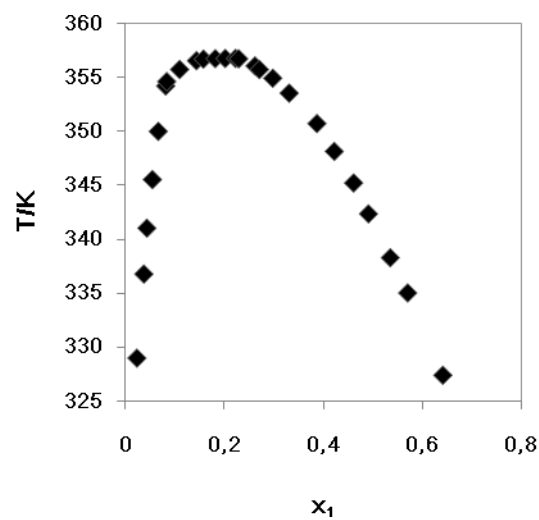
Rys.3.6.31 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.33 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

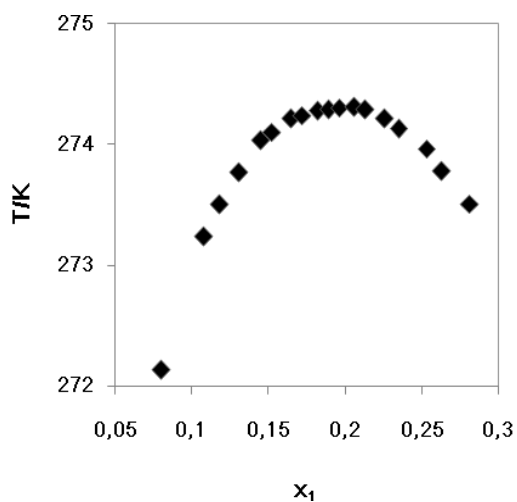


Rys.3.6.32 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z oktano-1,2-diolem(2)

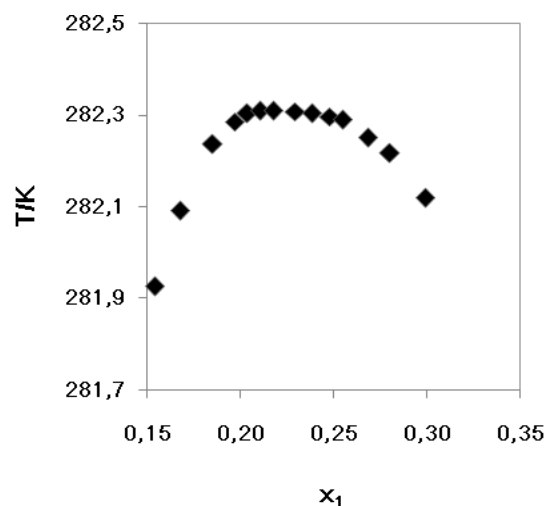


Rys.3.6.34 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,3-diolem(2)

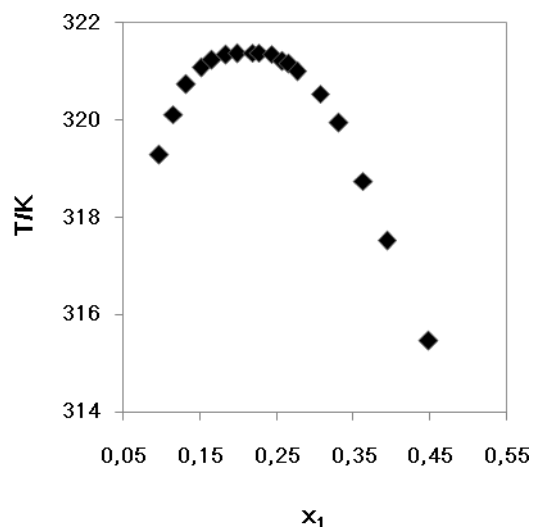
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



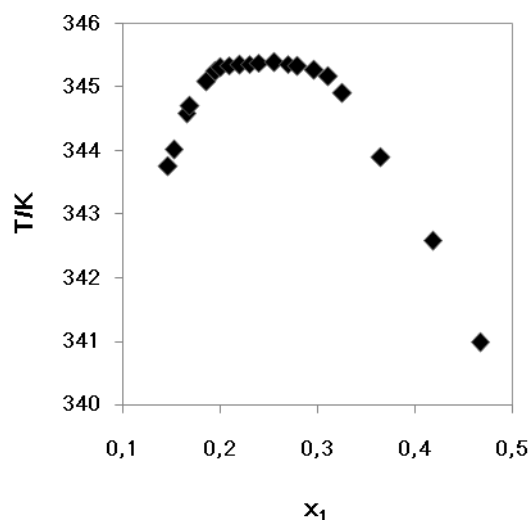
Rys.3.6.35 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.37 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)

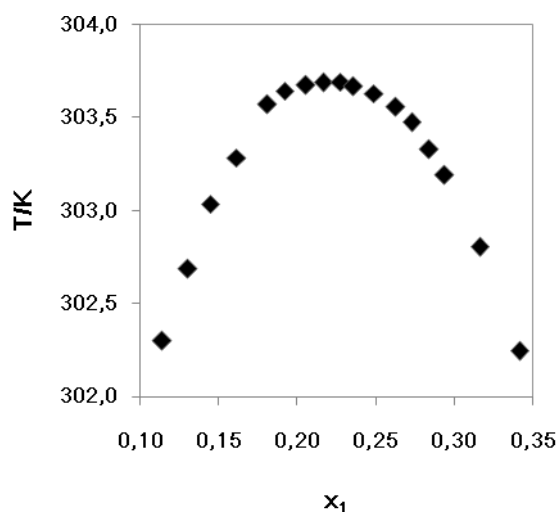


Rys.3.6.36 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,3-diolem(2)

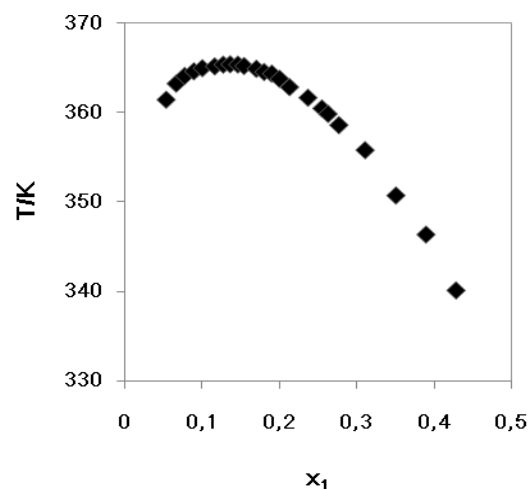


Rys.3.6.38 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)

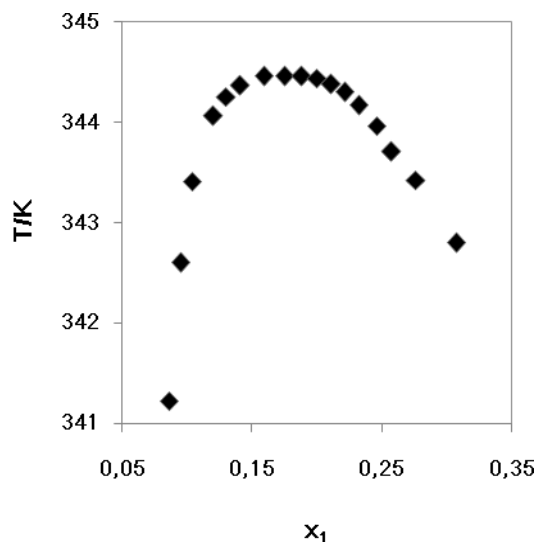
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



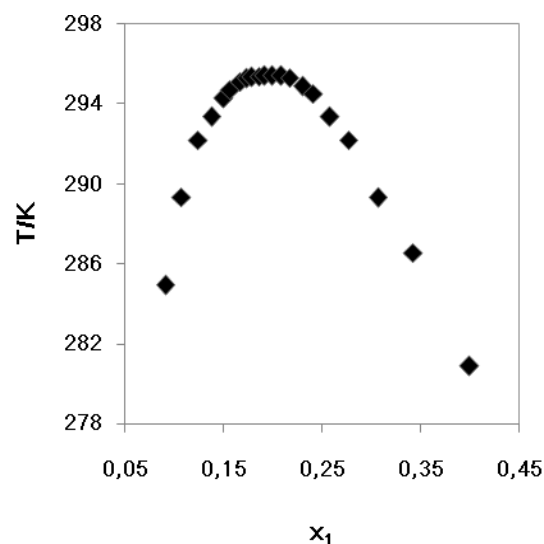
Rys.3.6.39 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.41 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z etano-1,2-diolem(2)

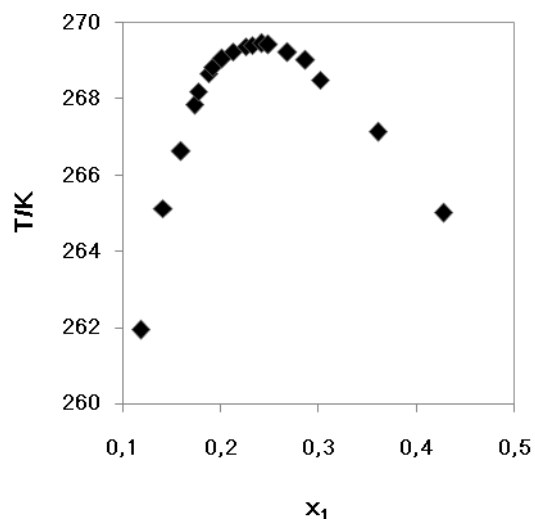


Rys.3.6.40 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z oktano-1,2-diolem(2)

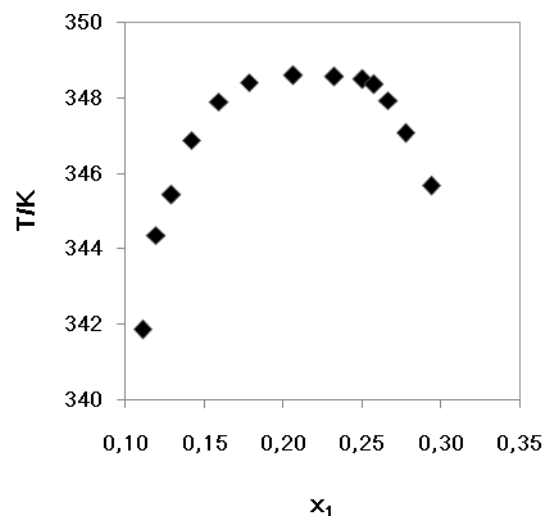


Rys.3.6.42 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

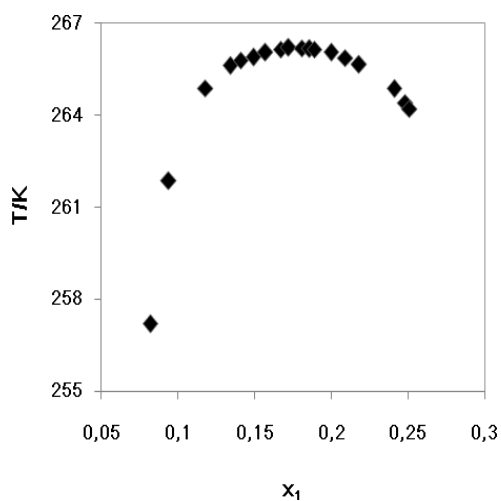
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



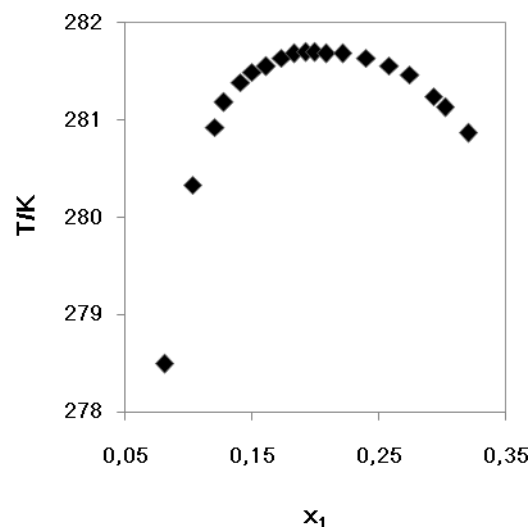
Rys.3.6.43 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.45 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)

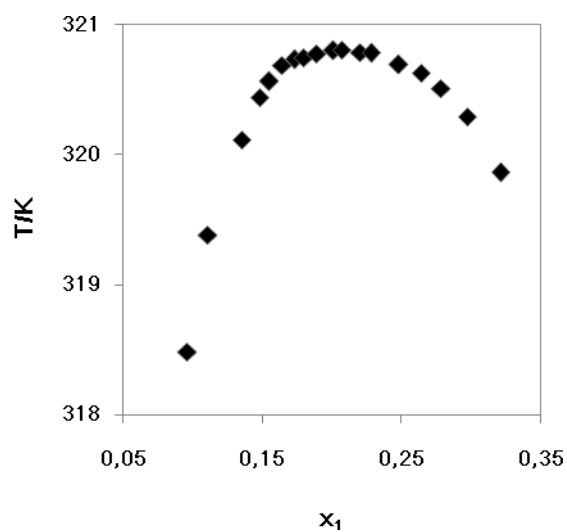


Rys.3.6.44 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)

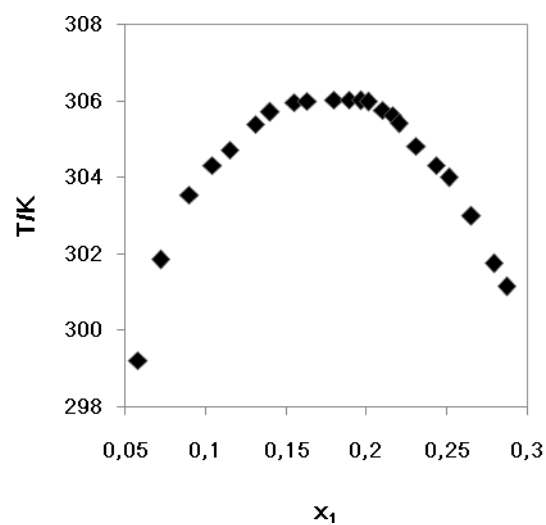


Rys.3.6.46 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)

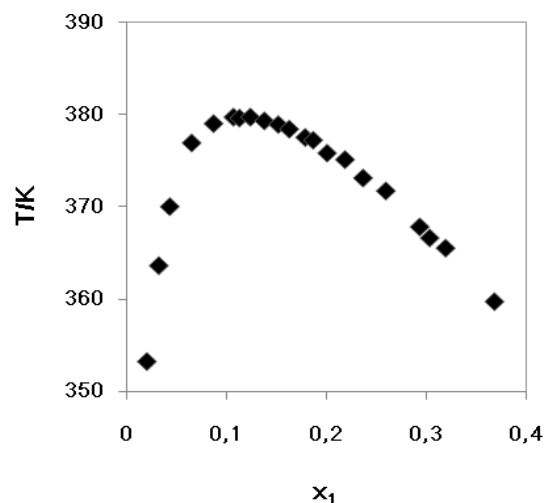




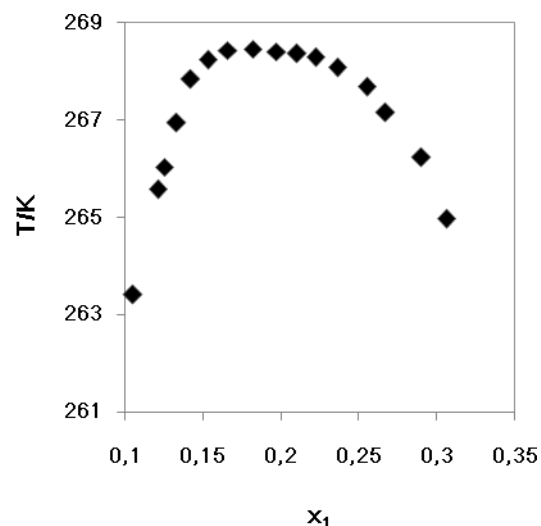
Rys.3.6.47 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z oktano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.49 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z propano-1,2-diolem(2)

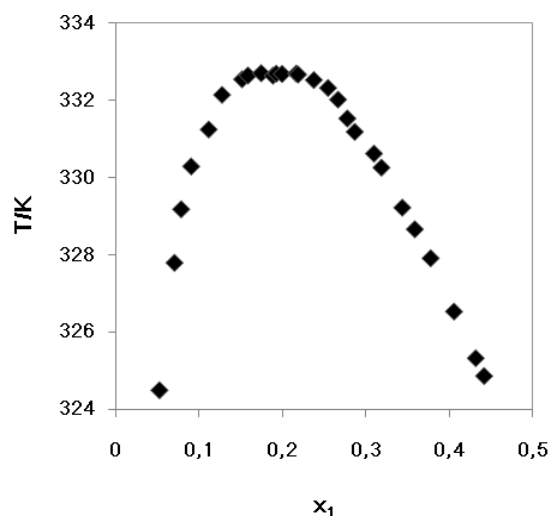


Rys.3.6.48 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z etano-1,2-diolem(2)

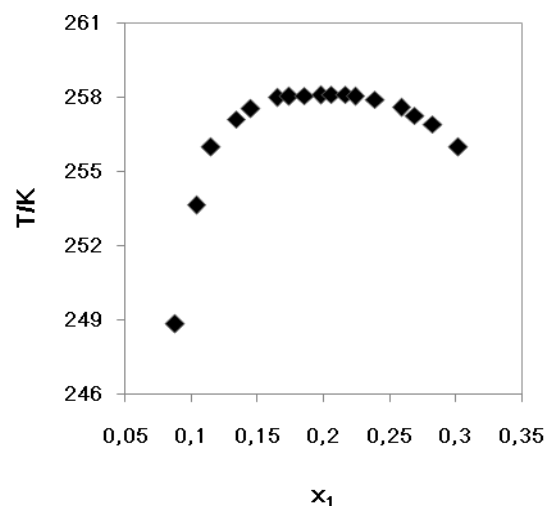


Rys.3.6.50 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,2-diolem(2)

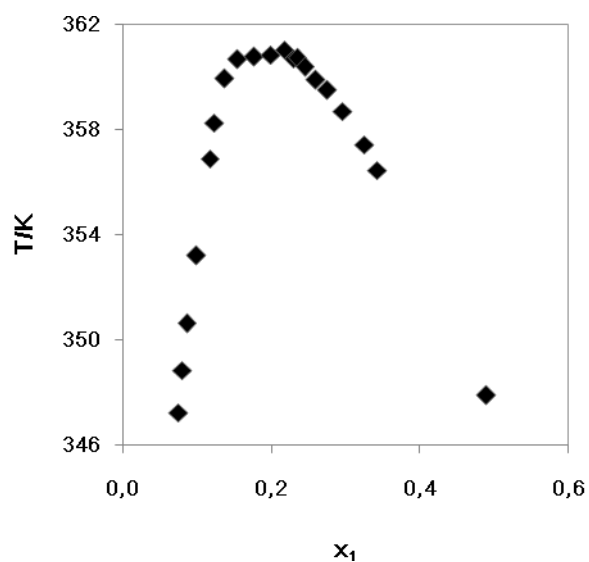
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami



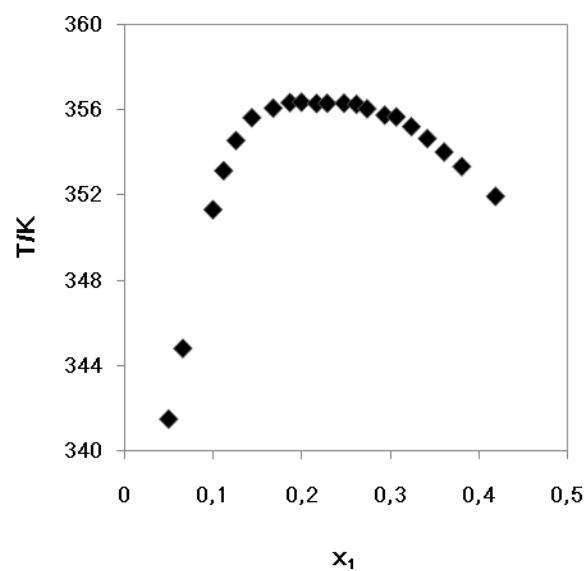
Rys.3.6.51 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,3-diolem(2)



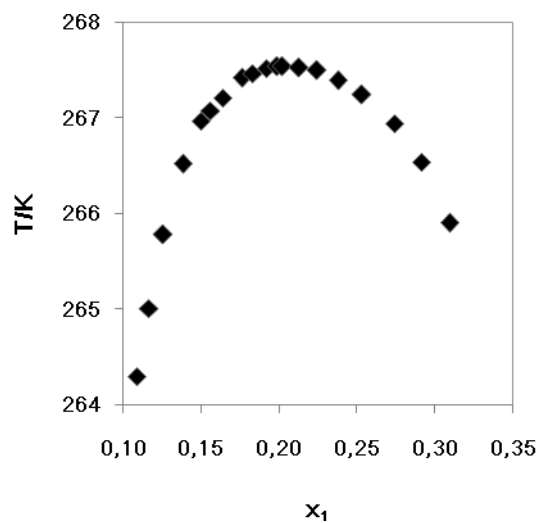
Rys.3.6.53 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,2-diolem(2)



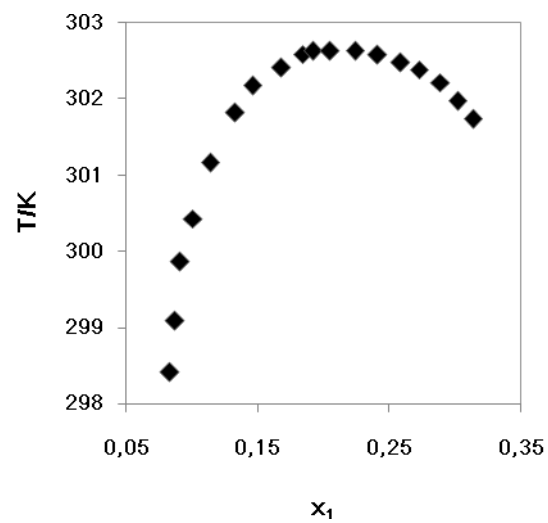
Rys.3.6.52 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z butano-1,4-diolem(2)



Rys.3.6.54 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z pentano-1,5-diolem(2)



Rys.3.6.55 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z heksano-1,2-diolem(2)



Rys.3.6.56 Diagram fazowy mieszalności  
[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](1) z oktano-1,2-diolem(2)

### 3.7 Parametry krytyczne mieszalności badanych cieczy jonowych z diolami.

W tabeli 3.7.1 zostały umieszczone parametry krytyczne mieszalności obliczone w programie Sigma Plot, oparte na skalującym równaniu stanu (równanie 2.3.17), natomiast dokładności ich wyznaczenia znajdują się w tabeli 3.7.2.

Tab.3.7.1 Parametry krytyczne wszystkich badanych równowag ciecz-ciecz w układzie  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{diol}$  oraz  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{diol}$

Badany układ	$T_c[\text{K}]$	$x_c$	$\beta$	$A_1$	$A_2$	Błąd standardowy
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{etano-1,2-diol}$	342,18	0,232	0,33	0,8	28,0	0,0129
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{heksano-1,2-diol}$	398,44	0,232	0,39	1,0	3,6	0,0185
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{etano-1,2-diol}$	348,80	0,252	0,43	1,1	5,3	0,0266
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{propano-1,2-diol}$	326,10	0,224	0,41	1,1	15,0	0,0184
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{propano-1,3-diol}$	358,90	0,241	0,41	1,1	8,4	0,0241
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{butano-1,2-diol}$	330,97	0,198	0,38	0,9	10,0	0,0200
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{heksano-1,2-diol}$	368,60	0,184	0,42	1,0	13,0	0,0227
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{etano-1,2-diol}$	360,66	0,199	0,29	0,5	22,0	0,0221
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{propano-1,2-diol}$	328,18	0,220	0,43	1,1	13,0	0,0218
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{propano-1,3-diol}$	366,67	0,220	0,54	1,6	11,4	0,0210
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{butano-1,2-diol}$	322,43	0,227	0,34	0,9	14,0	0,0287
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{butano-1,3-diol}$	343,98	0,279	0,46	1,4	2,0	0,0230
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{butano-2,3-diol}$	318,90	0,206	0,40	1,0	10,0	0,0214
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{butano-1,4-diol}$	361,56	0,280	0,44	1,2	5,1	0,0481
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{pentano-1,2-diol}$	332,71	0,175	0,41	1,0	28,0	0,0086
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{pentano-1,5-diol}$	363,39	0,225	0,40	0,9	9,0	0,0136
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/\text{heksano-1,2-diol}$	348,25	0,200	0,35	0,9	10,0	0,0362
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{propano-1,2-diol}$	292,41	0,242	0,40	1,0	20,3	0,0071
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{butano-1,2-diol}$	302,13	0,227	0,42	1,1	30,9	0,0084
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{pentano-1,2-diol}$	324,00	0,237	0,47	2,0	73,1	0,0126
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{pentano-1,5-diol}$	349,68	0,267	0,40	1,3	53,3	0,0111
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{heksano-1,2-diol}$	350,82	0,227	0,39	0,9	21,5	0,0043
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{oktano-1,2-diol}$	393,2	0,223	0,53	1,7	36,3	0,0084
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{propano-1,2-diol}$	291,03	0,231	0,36	0,7	14,1	0,0045
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{butano-1,2-diol}$	288,22	0,228	0,41	1,0	5,0	0,0055
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{butano-1,3-diol}$	319,76	0,232	0,41	1,1	25,9	0,0043
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{butano-1,4-diol}$	341,86	0,244	0,36	0,8	24,1	0,0117

# Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-2,3-diol	282,09	0,221	0,42	1,1	25,5	0,0048
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,2-diol	304,31	0,236	0,39	1,0	9,3	0,0071
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,5-diol	346,18	0,263	0,41	1,2	50,9	0,0063
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/heksano-1,2-diol	328,58	0,198	0,36	0,8	57,9	0,0111
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/oktano-1,2-diol	368,64	0,210	0,49	1,4	37,3	0,0058
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/propano-1,2-diol	290,22	0,211	0,46	0,6	28,7	0,0034
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/propano-1,3-diol	356,84	0,205	0,41	0,9	9,8	0,0164
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,2-diol	274,30	0,197	0,45	1,1	19,1	0,0024
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,3-diol	321,38	0,211	0,37	0,8	31,4	0,0035
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,2-diol	282,31	0,225	0,43	1,5	331,5	0,0049
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,5-diol	345,39	0,245	0,35	0,7	62,8	0,0053
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/heksano-1,2-diol	303,69	0,221	0,44	1,2	31,3	0,0025
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/oktano-1,2-diol	344,46	0,178	0,40	0,9	63,8	0,0049
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/etano-1,2-diol	365,45	0,137	0,49	0,9	6,6	0,0048
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/propano-1,2-diol	295,43	0,196	0,47	0,6	12,2	0,0038
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,2-diol	269,48	0,243	0,59	1,7	23,8	0,0079
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,2-diol	266,2	0,177	0,44	0,6	15,5	0,0021
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,5-diol	348,60	0,214	0,39	0,4	51,8	0,0047
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/heksano-1,2-diol	281,7	0,207	0,44	1,3	49,6	0,0066
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/oktano-1,2-diol	320,81	0,210	0,44	1,3	64,1	0,0047
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/etano-1,2-diol	379,9	0,129	0,61	1,1	11,5	0,0103
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/propano-1,2-diol	306,04	0,177	0,39	0,5	26,9	0,0047
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,2-diol	268,5	0,192	0,41	0,6	22,1	0,0084
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,3-diol	332,73	0,194	0,46	1,1	21,4	0,0080
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-1,4-diol	361,00	0,206	0,54	1,3	18,5	0,0110
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/butano-2,3-diol	Całkowita mieszalność					
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,2-diol	258,1	0,203	0,39	0,6	14,8	0,0055
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/pentano-1,5-diol	356,37	0,230	0,41	0,9	14,1	0,0146
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/heksano-1,2-diol	267,55	0,207	0,45	0,9	36,3	0,0027
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/oktano-1,2-diol	302,64	0,215	0,38	0,9	27,3	0,0055

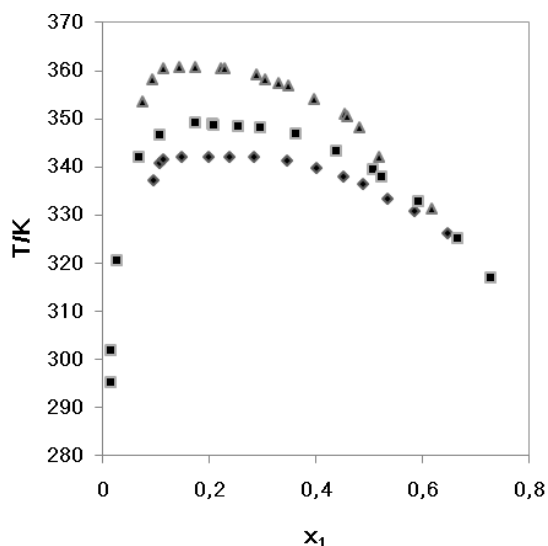
Tab.3.7.2 Dokładność wyznaczenia parametrów krytycznych przez program Sigma Plot:

$u/T_c$	$u/x_c$	$u/\beta$	$u/A_1$	$u/A_2$
$\leq 0,20$	$\leq 0,020$	$\leq 0,08$	$\leq 0,7$	$\leq 71,6$

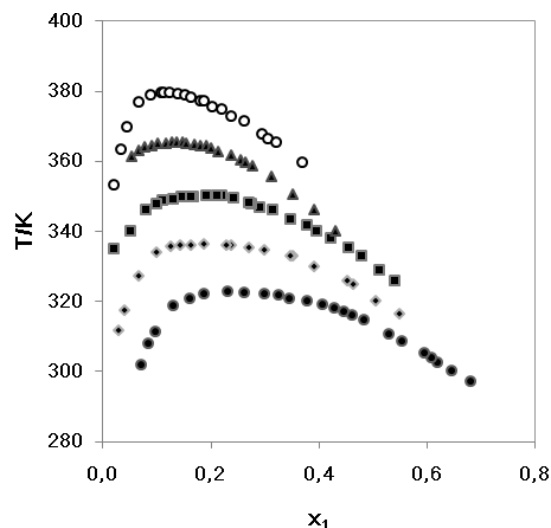
## 3.8 Dyskusja otrzymanych wyników

### 3.8.1 Wpływ struktury kationu heksafluorofosforanowych i imidkowych cieczy jonowych na mieszalność z diolami

#### 3.8.1.1 Mieszalność z etano-1,2-diolem



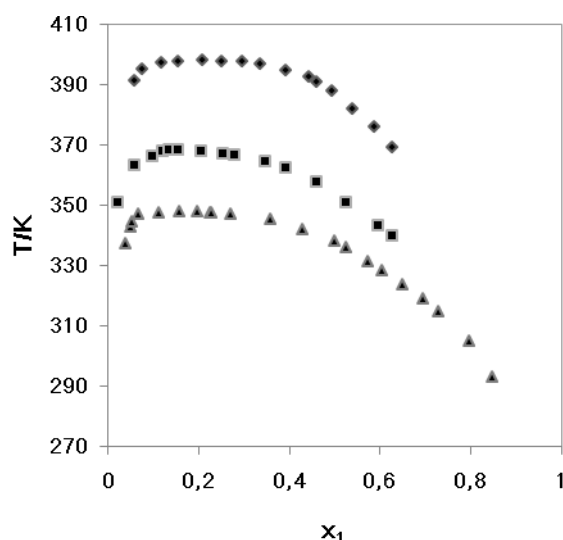
Rys.3.8.1 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_4mim][PF_6]$  (♦),  $[C_6mim][PF_6]$  (■),  $[C_8mim][PF_6]$  (▲) z etano-1,2-diolem



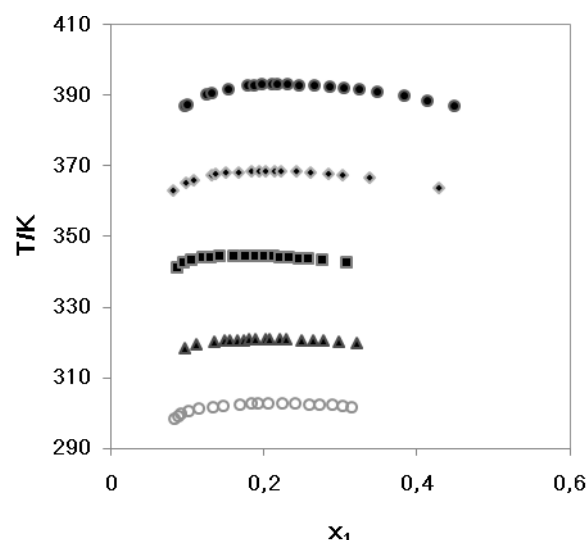
Rys.3.8.2 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_2mim][NTf_2]$  (●)<sup>(11)</sup>,  $[C_4mim][NTf_2]$  (♦)<sup>(11)</sup>,  $[C_6mim][NTf_2]$  (■)<sup>(11)</sup>,  $[C_8mim][NTf_2]$  (▲) oraz  $[C_{10}mim][NTf_2]$  (○) z etano-1,2-diolem

Powyższe rysunki przedstawiają niezwykle zachowanie się mieszalności cieczy jonowych typu  $[C_4, C_6, C_8\text{mim}][PF_6]$  (rys.3.8.1) oraz  $[C_2, C_4, C_6, C_8, C_{10}\text{mim}][NTf_2]$  (rys. 3.8.2) z etano-1,2-diolem, którego cząsteczki posiadają krótki łańcuch alkilowy. Dla tych układów górna krytyczna temperatura mieszalności rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego kationu danej cieczy jonowej. Podobne rezultaty były otrzymano dla cieczy jonowych z anionem  $BF_4^{-(13)}$ . Takie zachowanie jest typowe dla mieszalności cieczy jonowych z wodą<sup>(114),(132),(133)</sup>, ale jest inne niż to obserwowane dla zależności z alkoholami monohydroksylowymi. Analiza danych literaturowych dotyczących mieszalności cieczy jonowych z alkoholami monohydroksylowymi pozwala na sformułowanie wniosku, że w tym przypadku górna krytyczna temperatura mieszalności wzrasta, gdy długość łańcucha bocznego kationu cieczy jonowej maleje<sup>(105)-(107),(111),(114),(132),(134)-(136)</sup>. Duża wartość stałej dielektrycznej w temperaturze 298,15K dla etano-1,2-diolu, a także obecność dwóch grup –OH, czyni ten alkohol strukturalnie podobnym do wody bardziej niż inne diole.

### 3.8.1.2 Mieszalność z heksano-1,2-diolem i oktano-1,2-diolem



Rys.3.8.3 Diagram fazowy mieszalności cieczy [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>](♦), [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>](■), [C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>](▲) z heksano-1,2-diolem



Rys.3.8.4 Diagram fazowy mieszalności cieczy [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](●)<sup>(11)</sup>, [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](♦)<sup>(11)</sup>, [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](■)<sup>(11)</sup>, [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](▲) oraz [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](○) z oktano-1,2-diolem

Analizując wpływ długości łańcucha bocznego cieczy jonowej na mieszalność z diolami o znacznie dłuższym łańcuchu alkiowym (heksano-1,2-diolem i oktano-1,2-diolem), można zaobserwować poprawę mieszalności ze wzrostem długości łańcucha bocznego kationu imidazoliowego (najlepszą mieszalność wykazują: [C<sub>8</sub>mim][PF<sub>6</sub>] z heksano-1,2-diolem oraz [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z oktano-1,2-diolem). Jest to zatem odwrotna zależność niż ta obserwowana dla etano-1,2-diolu, ale takie zachowanie jest identyczne z tym, które obserwujemy dla alkoholi monohydroksylowych. Stałe dielektryczne heksano-1,2-diolu ( $\epsilon=15,5$ ,  $T=298,15\text{K}$ ) oraz oktano-1,2-diolu ( $\epsilon=10,6$ ,  $T=298,15\text{K}$ ) są dużo niższe niż etano-1,2-diolu ( $\epsilon=40,7$ ,  $T=298,15\text{K}$ )<sup>(137)</sup>. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego alkoholu polihydroksylowego, znacznie większy wpływ zaczynają mieć oddziaływania dyspersyjne niż obecność dwóch grup –OH (w przypadku etano-1,2-diolu silniej zaangażowanych w wiązanie wodorowe).

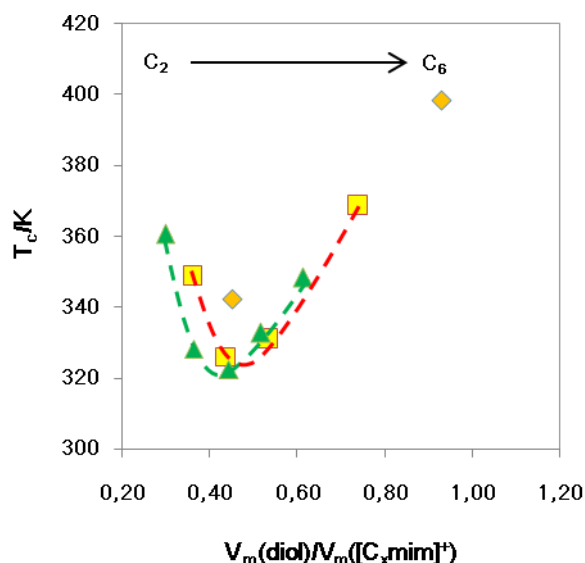


### 3.8.1.3 **Z**ależność górnej krytycznej temperatury mieszalności cieczy jonowych z anionem $\text{PF}_6^-$ i $\text{NTf}_2^-$ od stosunku objętości molowych dioli do objętości molowych kationów cieczy jonowych. Wpływ rodzaju diolu oraz długości łańcucha bocznego kationu cieczy jonowej na mieszalność.

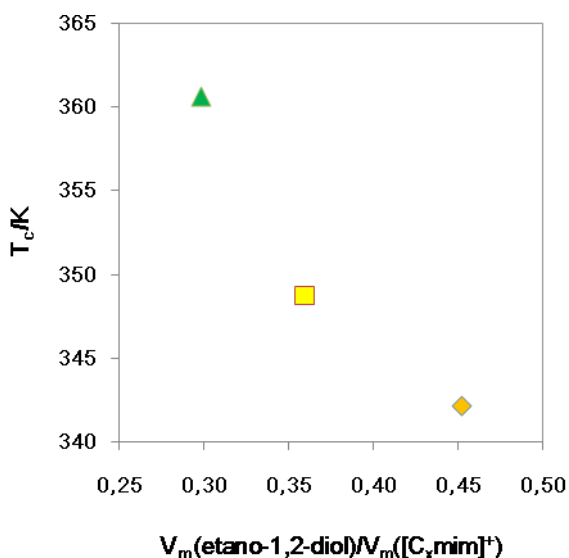
Wykresy 3.8.5-3.8.10 przedstawiają zależność temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych z 1,2-diolami od stosunku objętości molowych dioli i objętości molowych kationów cieczy jonowych, różniących się długością łańcucha imidazoliowego. Objętości molowe poszczególnych dioli zostały obliczone na podstawie znajomości gęstości tych dioli oraz ich mas molowych. Wartości te zostały zgromadzone w tabeli 3.8.1. Natomiast objętości molowe kationów cieczy jonowych są wartościami literaturowymi<sup>(138)</sup>.

Tab.3.8.1 Zbiór wartości gęstości i mas molowych alkano-1,2-diolu<sup>(139)</sup> oraz obliczonych na ich podstawie wartości objętości molowych tych dioli<sup>(139)</sup>.

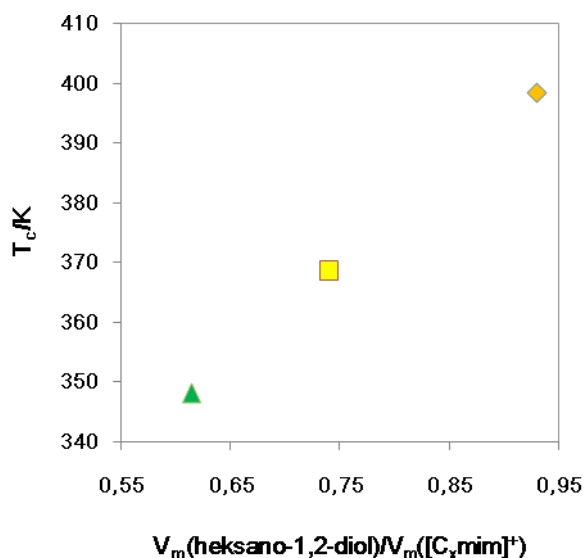
Diol	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Masa molowa diolu [ $\text{g}/\text{mol}$ ]	Objętość molowa ( $V_m$ ) [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
Etano-1,2-diol	1,113	67,07	60,42
Propano-1,2-diol	1,036	79,09	73,44
Butano-1,2-diol	1,002	90,12	89,91
Pentano-1,2-diol	0,994	104,15	104,78
Heksano-1,2-diol	0,951	118,17	124,27
Oktano-1,2-diol	0,914	146,23	159,99



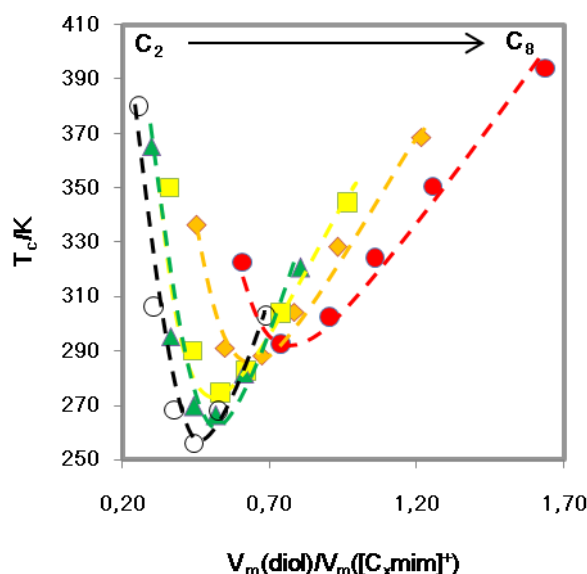
Rys.3.8.5 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[\text{C}_x\text{mim}][\text{PF}_6]$  [ $x=4$  (♦),  $6$  (■),  $8$  (▲)] z alkan-1,2-diolami od stosunku objętości molowych dioli do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha. Symbol  $\text{C}_2$  odpowiada etano-1,2-diolowi, a  $\text{C}_6$ -heksano-1,2-diolowi.



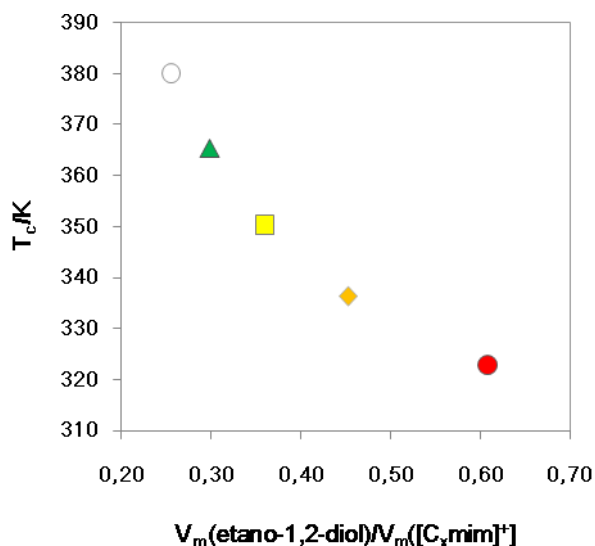
Rys.3.8.6 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[\text{C}_x\text{mim}][\text{PF}_6]$  [ $x=4$  (♦),  $6$  (■),  $8$  (▲)] z etano-1,2-diolem od stosunku objętości molowych etano-1,2-diolu do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha.



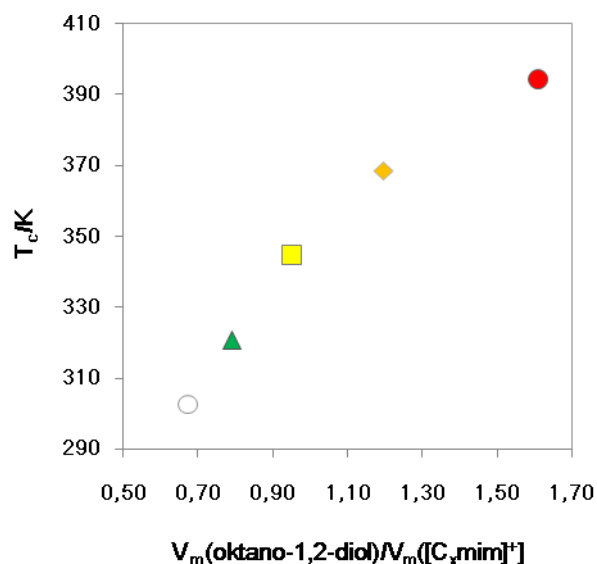
Rys.3.8.7 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[\text{C}_x\text{mim}][\text{PF}_6]$  [ $x=4$  (♦),  $6$  (■),  $8$  (▲)] z heksano-1,2-diolem od stosunku objętości molowych heksano-1,2-diolu do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha.



Rys.3.8.8 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[C_x\text{mim}][\text{NTf}_2]$   $[x=2(\bullet), 4(\diamond), 6(\blacksquare), 8(\blacktriangle), 10(\circ)]$  z alkan-1,2-diolami od stosunku objętości molowych dioli do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha. Symbol  $C_2$  odpowiada etano-1,2-diolowi, a  $C_8$  - oktano-1,2-diolowi.



Rys.3.8.9 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[C_x\text{mim}][\text{NTf}_2]$   $[x=2(\bullet), 4(\diamond), 6(\blacksquare), 8(\blacktriangle), 10(\circ)]$  z etano-1,2-diolami od stosunku objętości molowych etano-1,2-diolu do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha.

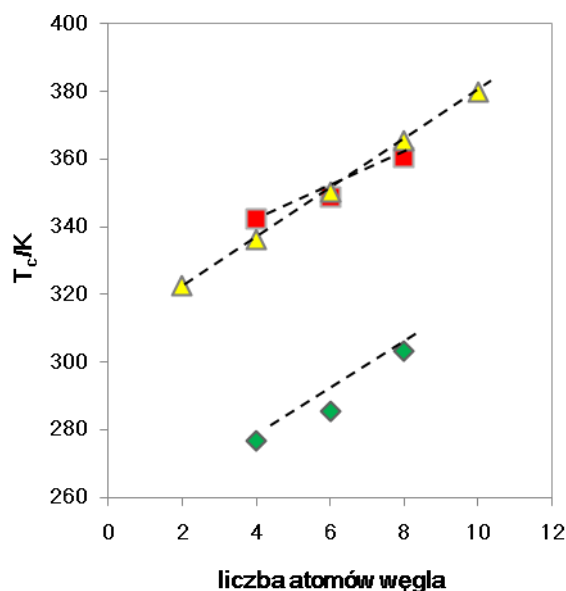


Rys.3.8.10 Wykres zależności temperatury krytycznej mieszalności cieczy jonowych typu  $[C_x\text{mim}][\text{NTf}_2]$   $[x=2(\bullet), 4(\diamond), 6(\blacksquare), 8(\blacktriangle), 10(\circ)]$  z oktano-1,2-diolami od stosunku objętości molowych oktano-1,2-diolu do objętości molowych kationów cieczy jonowej o różnej długości łańcucha.

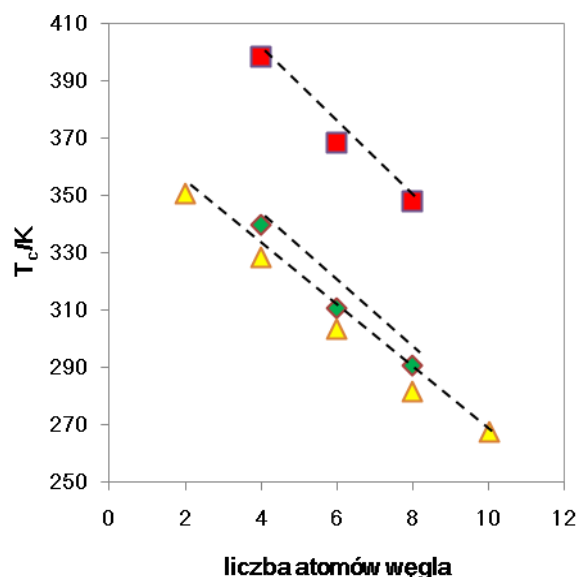
Rysunki 3.8.5 i 3.8.6 obrazują różny wpływ objętości molowych na mieszalność z cieczami jonowymi z anionem  $\text{PF}_6^-$ .

Przedstawiona zależność temperatur krytycznych mieszalności cieczy jonowych z anionem heksafluorofosforanowym i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym z 1,2-diolami od stosunku objętości molowych dioli do objętości molowych kationów cieczy jonowych, pośrednio pokazuje wpływ długości łańcucha cieczy jonowych i dioli na mieszalność. W przypadku etano-1,2-diolu wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego kationu cieczy jonowej mieszalność się pogarsza zarówno cieczy z anionem  $[\text{PF}_6]^-$  jak i  $[\text{NTf}_2]^-$  (rys.3.8.7 i rys.3.8.9). Odwrotną zależność obserwujemy dla dłuższych, mniej polarnych alkoholi: heksano-1,2-diolu oraz oktano-1,2-diolu. W tym przypadku górna krytyczna temperatura mieszalności maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego kationu cieczy jonowych (rys.3.8.8 i rys.3.8.10).

### 3.8.2 Wpływ rodzaju anionu cieczy jonowej ( $[\text{PF}_6]^-$ , $[\text{NTf}_2]^-$ , $[\text{BF}_4]^-$ ) na mieszalność z diolami



Rys.3.8.11 Temperatura krytyczna mieszalności cieczy jonowych:  $[\text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8] [\text{PF}_6]^-$  (■),  $[\text{C}_2^{(12)}, \text{C}_4^{(12)}, \text{C}_6^{(12)}, \text{C}_8, \text{C}_{10}] [\text{NTf}_2]^-$  (▲), oraz  $[\text{C}_4^{(12)}, \text{C}_6^{(13)}, \text{C}_8^{(13)}] [\text{BF}_4]^-$  (◆) z etano-1,2-diolem, w zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu imidazoliowych.



Rys.3.8.12 Temperatura krytyczna mieszalności cieczy jonowych:  $[\text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8] [\text{PF}_6]^-$  (■),  $[\text{C}_4^{(13)}, \text{C}_6^{(13)}, \text{C}_8^{(13)}] [\text{BF}_4]^-$  (◆) oraz  $[\text{C}_2, \text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8, \text{C}_{10}] [\text{NTf}_2]^-$  (▲) z heksano-1,2-diolem, w zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu imidazoliowych.

Analiza wykresów zależności górnej krytycznej temperatury mieszalności badanych cieczy jonowych z etano-1,2-diolem (rys.3.8.11) i heksano-1,2-diolem (rys.3.8.12) od liczby atomów węgla w kationie imidazoliowym, pozwala na wyciągnięcie kilku interesujących wniosków. Po pierwsze, jak już wspomniano wcześniej, wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego cieczy jonowej mieszalność z etano-1,2-diolem pogarsza się. Odwrotną zależność otrzymano dla heksano-1,2-diolu.

## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

W przypadku krótkiego, polarnego etano-1,2-diolu, najlepszą mieszalność obserwujemy dla cieczy jonowych z anionem tetrafluoroboranowym. Dużo gorzej mieszalne są ciecze z anionem heksafluorofosforanowym oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym, których mieszalność jest dość zbliżona. Dla krótszych łańcuchów węglowych:  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  i  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  mieszalność polepsza się w kierunku:



W tym samym kierunku zwiększa się polarność cieczy jonowych z kationem  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ , co jest związane z rozkładem gęstości ładunku<sup>(14)</sup>.

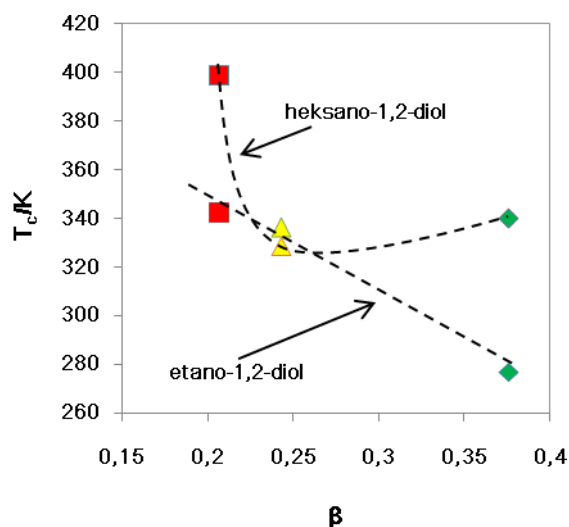
Mieszalność cieczy jonowych z dłuższym imidazoliowym łańcuchem bocznym ( $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}]^+$  oraz  $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$ ) zmienia się inaczej. Tym razem najgorzej mieszalne są ciecze z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym a najlepiej z anionem tetrafluoroboranowym:



Zupełnie inaczej mieszają się ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym z heksano-1,2-diolem. Mieszalność w zależności od rodzaju anionu, polepsza się w zupełnie innym kierunku niż w przypadku etano-1,2-diolu:



W ten sam sposób rośnie siła wiązań wodorowych pomiędzy danym anionem a wodą<sup>(14)</sup>.



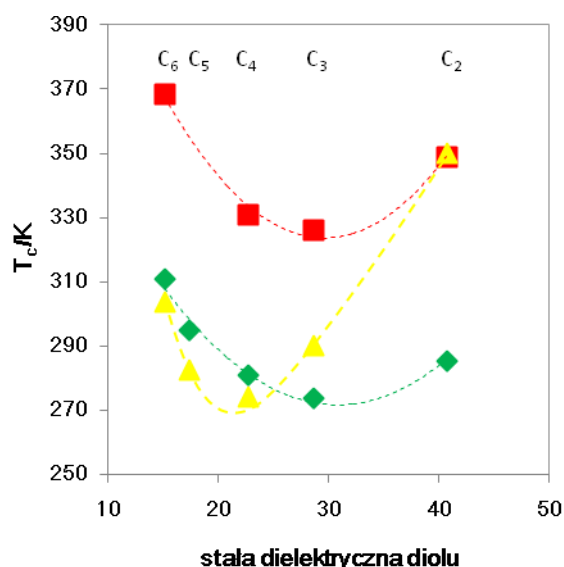
Rys.3.8.13 Zależność temperatury krytycznej mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  (■),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (▲)<sup>(12)</sup> oraz  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  (◆)<sup>(12),(13)</sup> z etano-1,2-diolem i heksano-1,2-diolem od parametru zasadowości  $\beta$ <sup>(14)</sup>

Rysunek 3.8.13 przedstawia zależność temperatur krytycznych mieszalności cieczy jonowych z anionem heksafluorofosforanowym  $[\text{PF}_6]^-$ , imidkowym  $[\text{NTf}_2]^-$  oraz tetrafluoroboranowym  $[\text{BF}_4]^-$  z etano-1,2-diolem oraz heksano-1,2-diolem od parametru zasadowości wiązań wodorowych  $\beta^{(14)}$ , który określa zdolność anionu do działania jako akceptor wiązań wodorowych. Największą wartość  $\beta$  posiada ciecz jonowa z anionem  $[\text{BF}_4]^-$  i również ona jest najlepiej mieszalna z etano-1,2-diolem, zaś najmniejszą- ciecz  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , dla której górna krytyczna temperatura mieszalności ma najwyższą wartość.

Inaczej niż w przypadku polarnego etano-1,2-diolu, układu się zależność temperatur krytycznych mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6, \text{NTf}_2, \text{BF}_4]$  od parametru zasadowości  $\beta$  z heksano-1,2-diolem (rys.3.8.13). Nie ma tu charakterystycznej, prostej zależności. W zależności od anionu cieczy jonowej, mieszalność z heksano-1,2-diolem zmienia się w szeregu:



Jest to identyczna zależność jak ta, którą obserwowano dla alkoholi monohydroksylowych<sup>(132)</sup>.



Rys.3.8.14 Zależność temperatury krytycznej mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  (■),  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (▲) (wartość dla etano-1,2-diolu jest dana literaturową<sup>(12)</sup>) oraz  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  (◆)<sup>(12),(13)</sup> z 1,2-diolami od stałej dielektrycznej (w temp.298,15K) 1,2-diolei<sup>(137)</sup>

Rysunek 3.8.14 jest podsumowaniem wszystkich wyżej przedstawionych wniosków dotyczących mieszalności cieczy jonowych w zależności od rodzaju anionu. Rysunek ten ukazuje różnice w mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6, \text{NTf}_2, \text{BF}_4]$ . Na powyższym rysunku symbolem  $\text{C}_2$  oznaczono etano-1,2-diol,  $\text{C}_3$ -propano-1,2-diol,  $\text{C}_4$ -butano-1,2-diol,  $\text{C}_5$ -pentano-1,2-diol oraz  $\text{C}_6$ -heksano-1,2-diol). Zwiększając liczbę atomów węgla w alkilowym łańcuchu diolu z 2 do 3, widać że mieszalność zmienia się w szeregu:



Dla dużo dłuższych, mało polarnych dioli (od C<sub>4</sub> do C<sub>6</sub>) obserwuje się inną zależność:

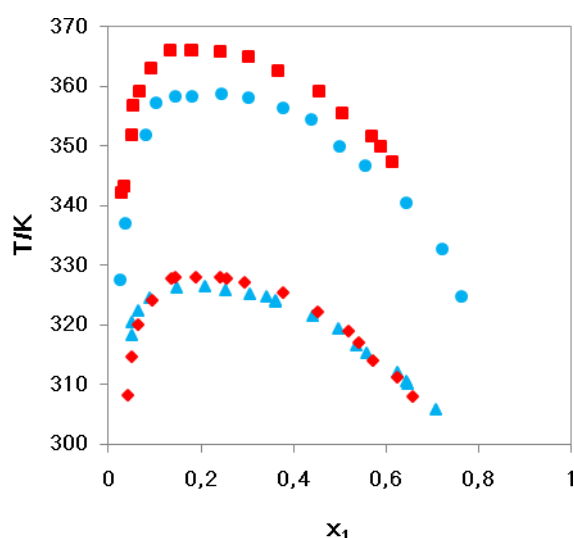


W tym wypadku najlepiej miesza się ciecz z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym. Nadal najgorszą mieszalność wykazują ciecze jonowe z anionem heksafluorofosforanowym. A zatem wydłużenie łańcucha alkilowego diolu powoduje, że mieszalność jest zbliżona do tej, którą obserwowano dla alkoholi monohydroksylowych. W przypadku alkoholi z jedną grupą –OH, mieszalność cieczy jonowych w zależności od rodzaju anionu ma podobny przebieg<sup>(132)</sup>.



### 3.8.3 Wpływ struktury dioli na mieszalność z cieczami $[C_n\text{mim}][PF_6]$ i $[C_n\text{mim}][NTf_2]$

#### 3.8.3.1 Mieszalność cieczy jonowych z izomerami propanodiolu.

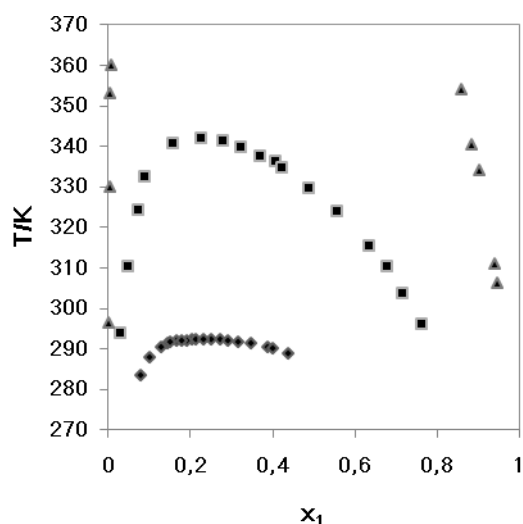


Rys.3.8.15 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_6\text{mim}][PF_6]$  z propano-1,2-diolem (▲) i propano-1,3-diolem (●) oraz cieczy  $[C_8\text{mim}][PF_6]$  z propano-1,2-diolem (◆) i propano-1,3-diolem (■)

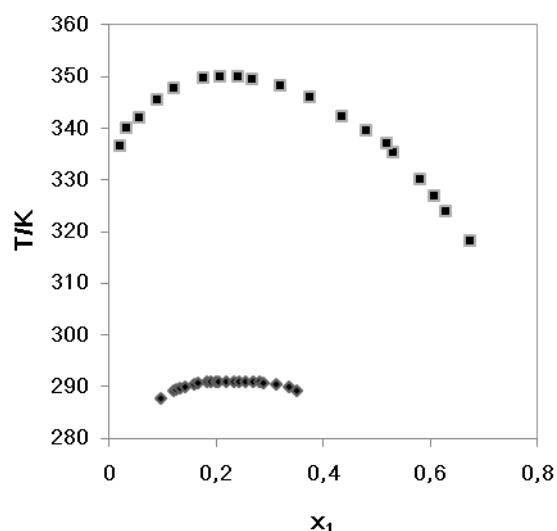
Analizując diagramy fazowe przedstawione na rysunku 3.8.15, widać jak duży wpływ na mieszalność ma położenie drugiej grupy –OH w propanodiolu. Zwiększenie odległości pomiędzy sąsiadującymi grupami hydroksylowymi w propano-1,3-diolu, skutkuje znacznym pogorszeniem mieszalności z heksafluorofosforanowymi cieczami jonowymi. Mieszalność zarówno cieczy  $[C_6\text{mim}][PF_6]$ , jak i  $[C_8\text{mim}][PF_6]$  z propano-1,2-diolem jest zbliżona.

Identyczne rezultaty otrzymano dla cieczy z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ . Rysunki 3.8.16-3.8.19 przedstawiają mieszalność cieczy  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ( $n=2,4,6,10$ ) z izomerami propanodiolu. Na rysunku 3.8.16 oraz 3.8.19 zostały również umieszczone literaturowe wartości dla mieszalności danych cieczy z propano-1,2,3-triolem<sup>(118)</sup>.

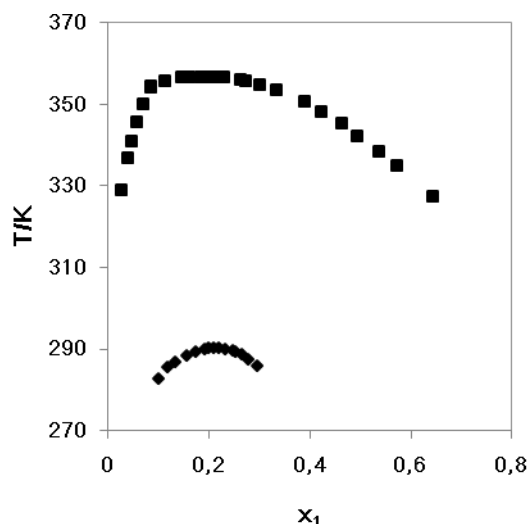
Na podstawie przedstawionych rysunków można stwierdzić, że tak jak w przypadku cieczy jonowych z anionem heksafluorofosforanowym, gorszą mieszalność wykazuje propano-1,3-diol ( $\epsilon=34,69$ ,  $T=298,15\text{K}$ )<sup>(137)</sup>, który charakteryzuje się znacznie większą polarnością niż propano-1,2-diol ( $\epsilon=28,36$ ,  $T=298,15\text{K}$ )<sup>(137)</sup>.



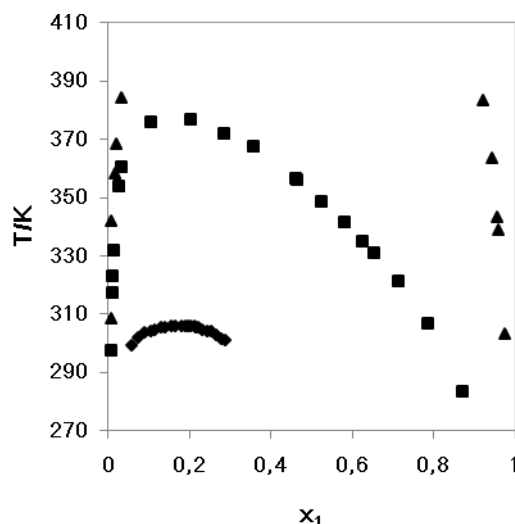
Rys.3.8.16 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z propano-1,2-diolem (♦), propano-1,3-diolem (■)<sup>(118)</sup> oraz propano-1,2,3-triolem (▲)<sup>(118)</sup>



Rys.3.8.17 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z propano-1,2-diolem (♦), propano-1,3-diolem (■)<sup>(11)</sup>

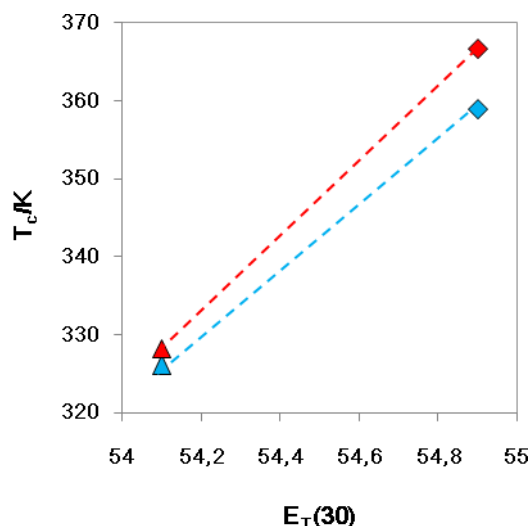


Rys.3.8.18 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z propano-1,2-diolem (♦), propano-1,3-diolem (■)

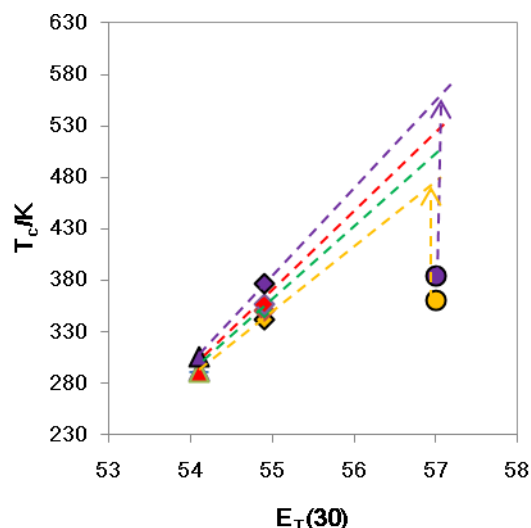


Rys.3.8.19 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z propano-1,2-diolem (♦), propano-1,3-diolem (■)<sup>(118)</sup> oraz propano-1,2,3-triolem (▲)<sup>(118)</sup>

Analizując dane dotyczące mieszalności cieczy jonowych z anionem  $[PF_6]^-$  i  $[NTf_2]^-$ , można zauważyć że w obu przypadkach najlepszym rozpuszczalnikiem jest propano-1,2-diol. Mieszalność pogarsza się w miarę wzrostu odległości pomiędzy grupami hydroksylowymi izomeru. Na rysunkach 3.8.16 i 3.8.19 umieszczono również wyznaczone eksperymentalnie krzywe dla propano-1,2,3-triolu. Ich wygląd sugeruje, że propano-1,2,3-triol najgorzej miesza się z prezentowanymi cieczami jonowymi.



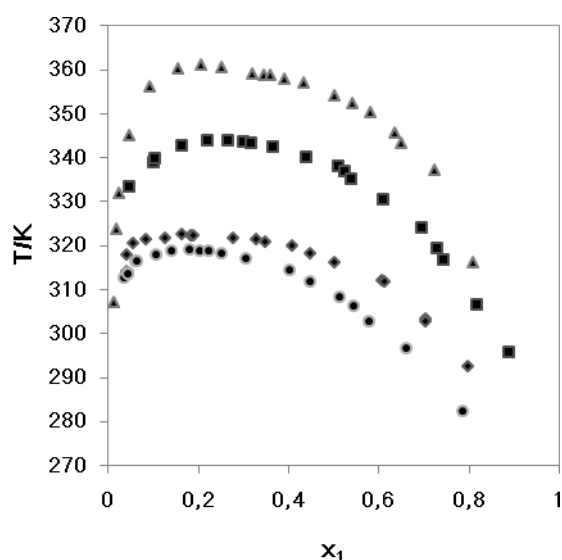
Rys.3.8.20 Temperatura krytyczna mieszalności cieczy jonowych jako funkcja stałej Reichardt'a-Dimrotha<sup>(140)</sup> dla układów:  $[C_6mim][PF_6]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆),  $[C_8mim][PF_6]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆)



Rys.3.8.21 Temperatura krytyczna mieszalności cieczy jonowych jako funkcja stałej Reichardt'a-Dimrotha dla układów:  $[C_2mim][NTf_2]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆)<sup>(118)</sup>,  $[C_4mim][NTf_2]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆)<sup>(11)</sup>,  $[C_6mim][NTf_2]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆),  $[C_{10}mim][NTf_2]$ /propano-1,2-diol (▲), propano-1,3-diol (◆)<sup>(118)</sup>,  $[C_{10}mim][NTf_2]$ /propano-1,2,3-triol (●)<sup>(118)</sup>

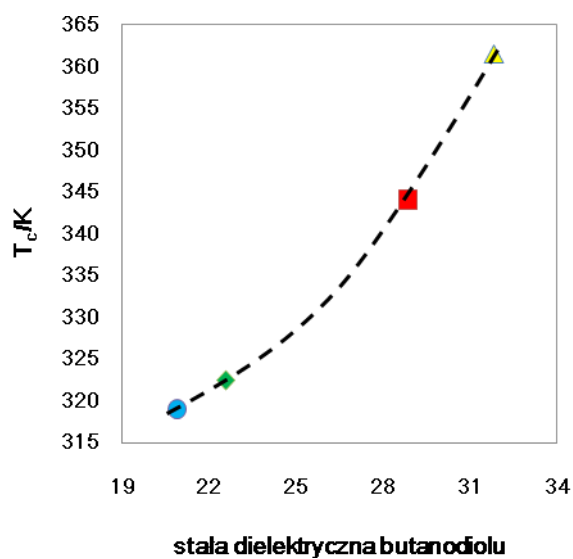
Korelacja górnej krytycznej temperatury mieszalności z parametrem Reichardt'a-Dimrotha  $[E_T(30)]$ , pokazuje ścisłą zależność pomiędzy jakością mieszania a polarnością danego alkoholu polihydroksylowego (rys.3.8.20 oraz 3.8.21). To może sugerować, że alkohole działają jak donory wiązań wodorowych, najprawdopodobniej w kierunku anionów cieczy jonowych. Na rysunku 3.8.21 umieszczono literaturowe wartości temperatur przejść fazowych dla układu  $[C_2mim][NTf_2]$ /propano-1,2,3-triol oraz  $[C_{10}mim][NTf_2]$ /propano-1,2,3-triol<sup>(118)</sup>. Ponieważ zostały one wykonane dla małych stężeń, prawdopodobnie temperatury krytyczne tych układów będą dużo wyższe (zostało to zaznaczone strzałkami). Propano-1,2,3-triol jest najbardziej polarnym izomerem alkoholu polihydroksylowego posiadającego trzy atomy węgla, ma trzy grupy hydroksylowe, a tym samym najwięcej miejsc, gdzie mogą tworzyć się wiązania wodorowe. Propano-1,2,3-triol jest najgorszym rozpuszczalnikiem dla cieczy jonowych z anionem  $[PF_6]^-$ ,  $[NTf_2]^-$  i  $[BF_4]^-$ <sup>(11)</sup>. Zatem ogólnie można powiedzieć, że w tym przypadku mieszalność pogarsza się wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.

### 3.8.3.2 Mieszalność cieczy: $[C_6mim][PF_6]$ , $[C_4mim][NTf_2]$ oraz $[C_{10}mim][NTf_2]$ z izomerami butanodiolu



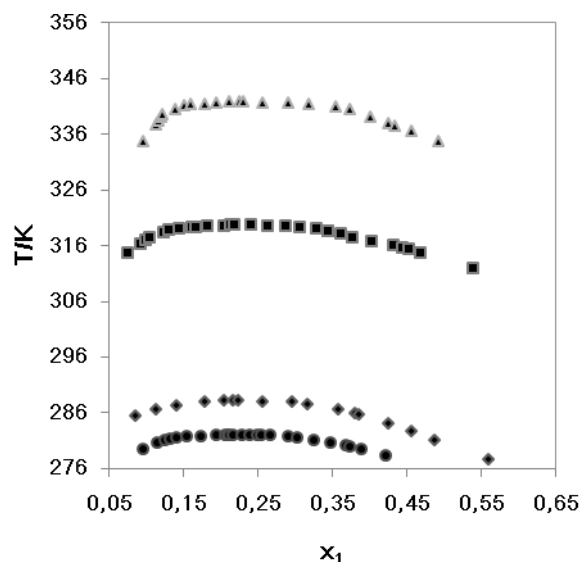
Rys.3.8.22 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_8mim][PF_6]$  z butano-1,4-diolem (Δ), butano-1,3-diolem (■), butano-1,2-diolem (♦) oraz butano-2,3-diolem (●)

Rysunek 3.8.22 ukazuje bardzo istotną różnicę w mieszalności  $[C_8mim][PF_6]$  z izomerami butanodiolu. Różnica ta wynika przede wszystkim ze zmiany polarnych właściwości butanodiolu w zależności od położenia drugiej grupy  $-OH$ . Najniższa wartość górnej krytycznej temperatury mieszalności została zaobserwowana dla najmniej polarnego izomeru, butano-2,3-diolu. Zwiększenie odległości między grupami hydroksylowymi jest wynikiem znaczącego wzrostu polarności danego butanodiolu. Rys. 3.8.23 dokładnie ukazuje te zależności.

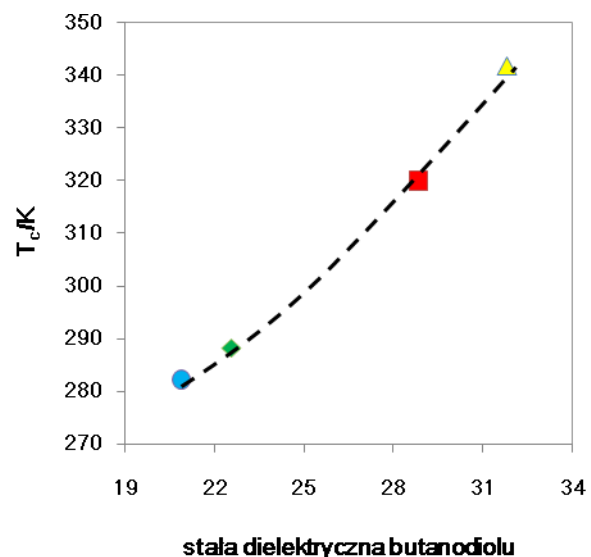


Rys.3.8.23 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej (w temp.298,15K) izomerów butanodiolu dla układu  $[C_8mim][PF_6]$  z butano-1,4-diolem ( $\blacktriangle$ ), butano-1,3-diolem ( $\blacksquare$ ), butano-1,2-diolem ( $\blacklozenge$ ) oraz butano-2,3-diolem ( $\bullet$ ).

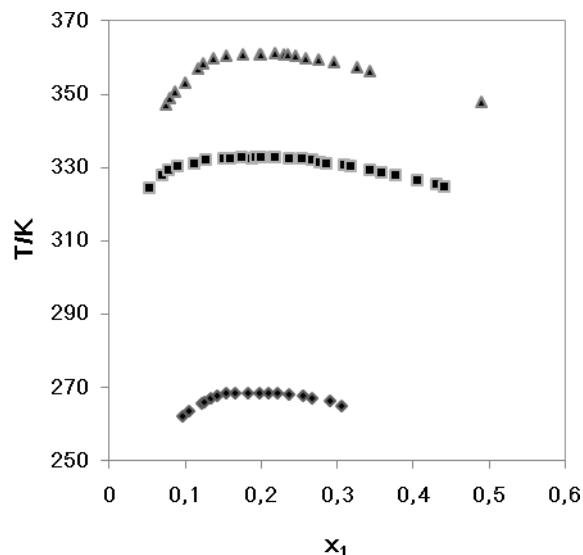
Wraz ze wzrostem polarności izomeru butanodiolu, mieszalność z cieczą  $[C_8mim][PF_6]$  pogarsza się. Podobne rezultaty obserwujemy w przypadku cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidowym (rys.3.8.24-3.8.27).



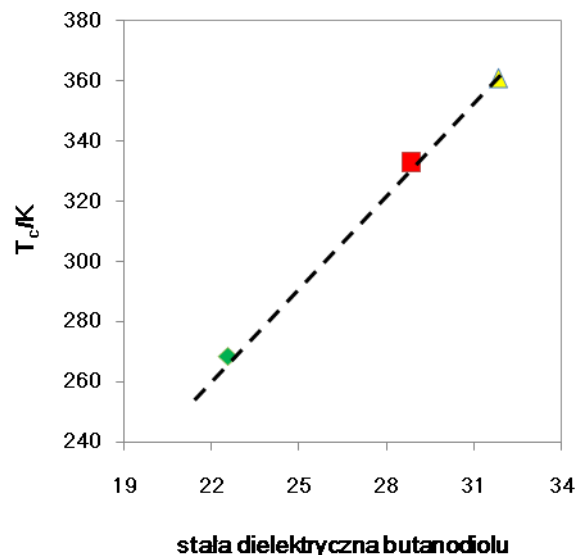
Rys.3.8.24 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_4mim][NTf_2]$  z butano-1,4-diolem (▲), butano-1,3-diolem (■), butano-1,2-diolem (◆) oraz butano-2,3-diolem (●)



Rys.3.8.25 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej (w temp.298,15K) izomerów butanodiolu dla układu  $[C_4mim][NTf_2]$  z butano-1,4-diolem (▲), butano-1,3-diolem (■), butano-1,2-diolem (◆) oraz butano-2,3-diolem (●)



Rys.3.8.26 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_{10}mim][NTf_2]$  z butano-1,4-diolem (▲), butano-1,3-diolem (■), butano-1,2-diolem (◆) (butano-2,3-diol miesza się bez ograniczeń)

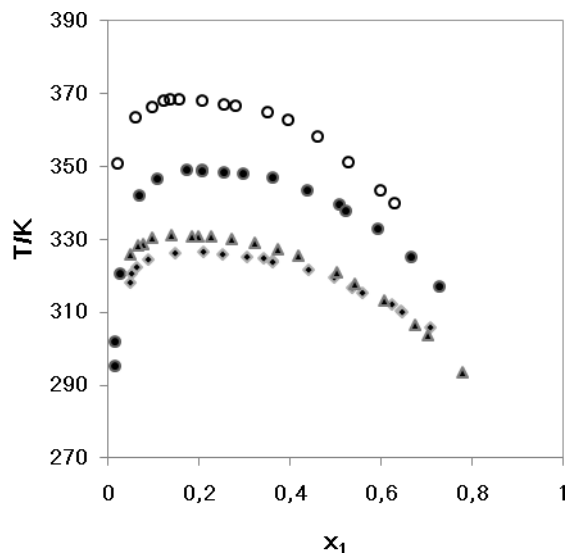


Rys.3.8.27 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej (w temp.298,15K) izomerów butanodiolu dla układu  $[C_{10}mim][NTf_2]$  z butano-1,4-diolem (▲), butano-1,3-diolem (■), butano-1,2-diolem (◆) (butano-2,3-diol miesza się bez ograniczeń)

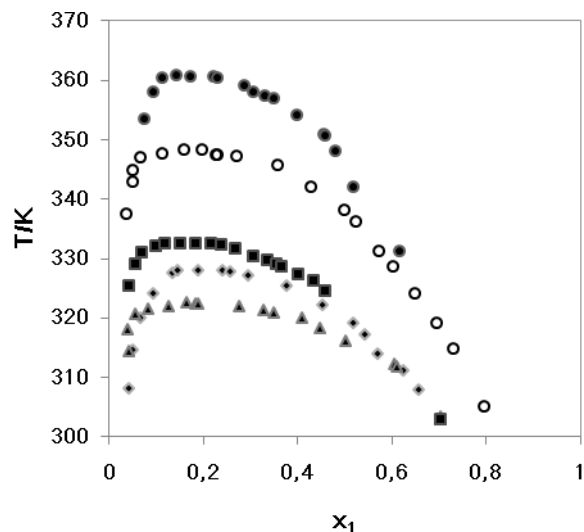
Ciecze z anionem bis(trifluorometylosulonylo)imidkowym również najlepiej mieszalne są z najmniej polarnym izomerem- butano-2,3-diolem. Bliskość obu grup hydroksylowych -OH, jest przyczyną tak niewielkiej polarności tego izomeru, może być też przyczyną słabych oddziaływań w samym diolu, co przekłada się z kolei na dobrą mieszalność tego alkoholu z cieczami jonowymi. Podobne rezultaty były obserwowane dla cieczy[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]<sup>(13)</sup>.

### 3.8.3.3 Mieszalność z diolami wicynalnymi (1,2-diolami)

Niezwykle interesujący wydaje się być wynik analizy wpływu struktury dioli na mieszalność z cieczami jonowymi. Oczywiście ogromny wpływ na mieszalność ma położenie drugiej grupy hydroksylowej w diolu, o czym była mowa już w poprzednim dziale (mieszalność z izomerami butanodiolu). Okazuje się, że duże znaczenie ma również długość łańcucha węglowodorowego alkoholu polihydroksylowego. W zależności bowiem od długości danego diolu, a tym samym jego polarności, mieszalność z cieczami jonowymi może mieć zupełnie inny przebieg.



Rys.3.8.28 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_6mim][PF_6]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (♦), butano-1,2-diolem (▲) oraz heksano-1,2-diolem (○)

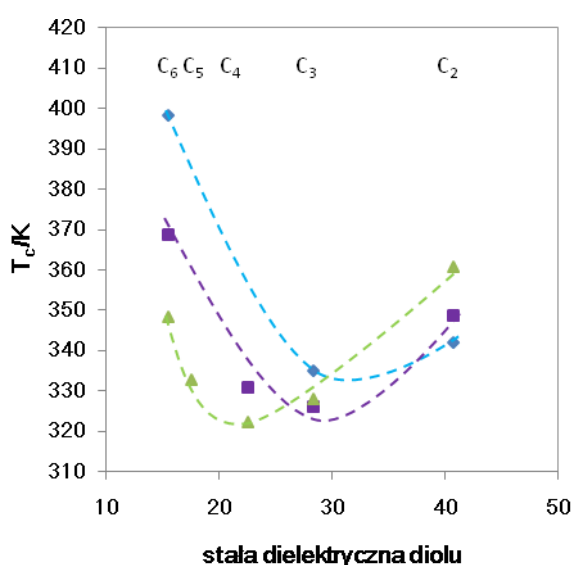


Rys.3.8.29 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_8mim][PF_6]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (♦), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■) oraz heksano-1,2-diolem (○)



Porównując mieszalności dioli wicynalnych (rys.3.8.29), można zauważyć, że najlepszym rozpuszczalnikiem dla cieczy  $[C_8mim][PF_6]$  jest butano-1,2-diol, natomiast najgorszym etano-1,2-diol. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego dioli został również przedstawiony na rys. 3.8.30, gdzie górna krytyczna temperatura mieszalności dla układu  $[C_8mim][PF_6]$ /diol, została przedstawiona jako funkcja stałej dielektrycznej (w temp.298,15K) dioli.

Zmiana liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym imidazoliowego kationu cieczy jonowej z 8 do 6 daje inne, mniej oczekiwane rezultaty. Zostało to zaprezentowane na rysunku 3.8.28. W przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, z cieczą  $[C_6mim][PF_6]$  najgorzej miesza się heksano-1,2-diol, a najlepiej propano-1,2-diol. Bardzo interesujący jest fakt, że zmiana kationu z  $[C_8mim]^+$  na  $[C_6mim]^+$ , przyczynia się do tak ogromnych różnic w mieszalności z diolami wicynalnymi. W tym wypadku obserwuje się lepszą mieszalność dla etano-1,2-diolu, a najgorszą dla heksano-1,2-diolu. Rozpuszczalność cieczy  $[C_6mim][PF_6]$  z 1,2-diolami, zmienia się w kierunku: propano-1,2-diol>butano-1,2-diol>etano-1,2-diol>heksano-1,2-diol. Nie jest to taka sama kolejność, jaką obserwujemy dla cieczy  $[C_8mim][PF_6]$ .



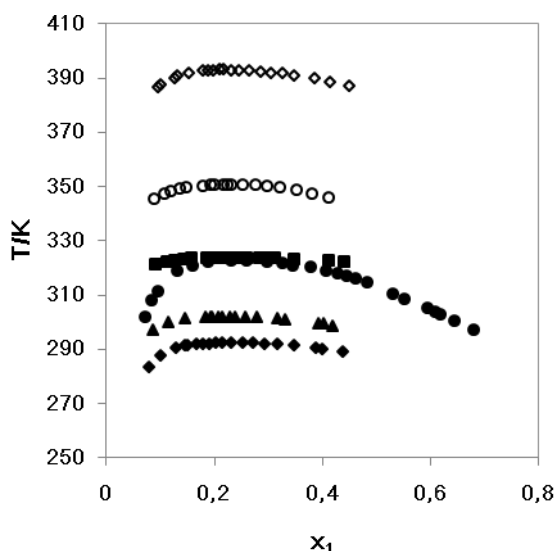
Rys.3.8.30 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej 1,2-dioli w temp.298,15K dla układu:  $[C_4mim][PF_6]$ /1,2-diole (■) (wartość dla propanu-1,2-diolu jest wartością lit.<sup>(114)</sup>),  $[C_6mim][PF_6]$ /1,2-diole (■) oraz  $[C_8mim][PF_6]$  (▲). Symbolem C<sub>2</sub> oznaczono etano-1,2-diol, C<sub>3</sub>-propano-1,2-diol, C<sub>4</sub>-butano-1,2-diol, C<sub>5</sub>-pentano-1,2-diol, C<sub>6</sub>-heksano-1,2-diol.

Różnice w mieszalności obu wspomnianych cieczy heksafluorofosforanowych, a także  $[C_4mim][PF_6]$  można przeanalizować na podstawie rysunku 3.8.28, który prezentuje zmiany w mieszalności w układzie cieczy jonowych i dioli wicynalnych o różnej długości łańcucha alkilowego. Etano-1,2-diol, który jest najbardziej polarnym diolem, jest najlepszym rozpuszczalnikiem dla heksafluorofosforanów z krótkimi, mało polarnymi łańcuchami bocznymi.

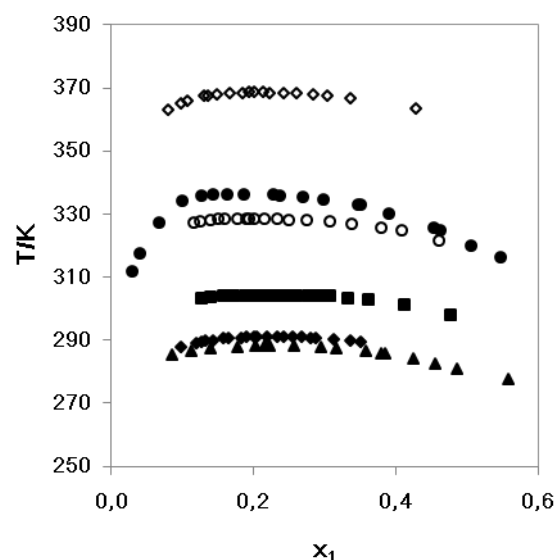
## Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami

Wzrost długości łańcucha alkoholu powoduje zmianę tej tendencji. Ostatecznie, najbardziej hydrofobowy heksano-1,2-diol jest najlepszym rozpuszczalnikiem dla 1-metylo-3-oktyloimidazoliowych cieczy jonowych z anionem heksafluorofosforanowym, co sugeruje, że w tym wypadku główną i przeważającą rolę odgrywają oddziaływania van der Waalsa.

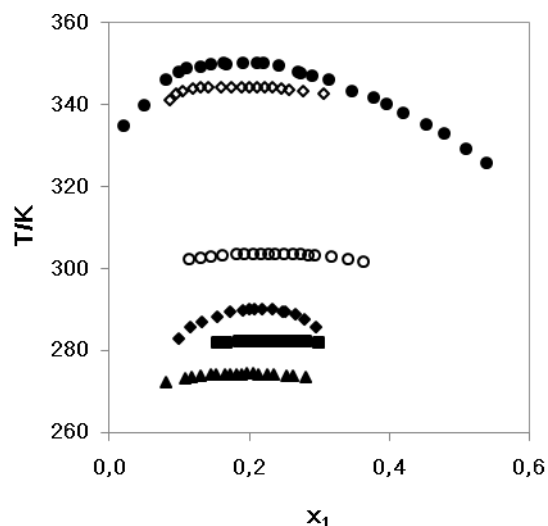
Bardzo podobne zachowanie wykazują również ciecze z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$ .



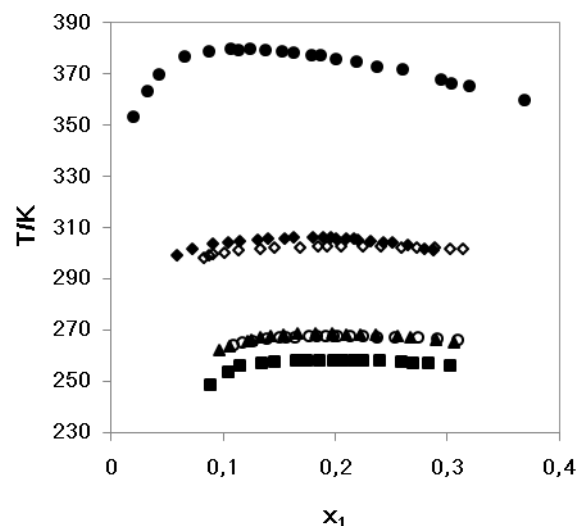
3.8.31 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (◐), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■), heksano-1,2-diolem (◊) oraz oktano-1,2-diolem (◈)



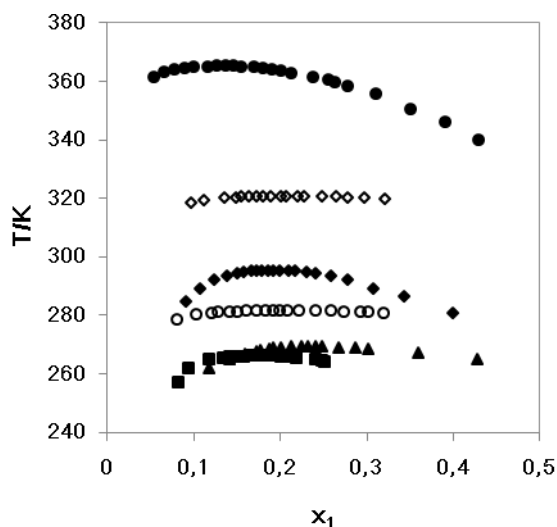
Rys.3.8.32 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (◐), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■), heksano-1,2-diolem (◊) oraz oktano-1,2-diolem (◈)



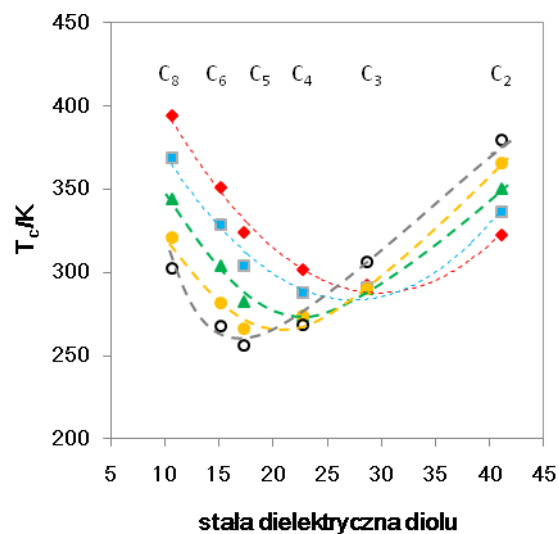
Rys.3.8.33 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_6mim][NTf_2]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (♦), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■), heksano-1,2-diolem (○) oraz oktano-1,2-diolem (◇)



Rys.3.8.35 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_{10}mim][NTf_2]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (♦), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■), heksano-1,2-diolem (○) oraz oktano-1,2-diolem (◇)



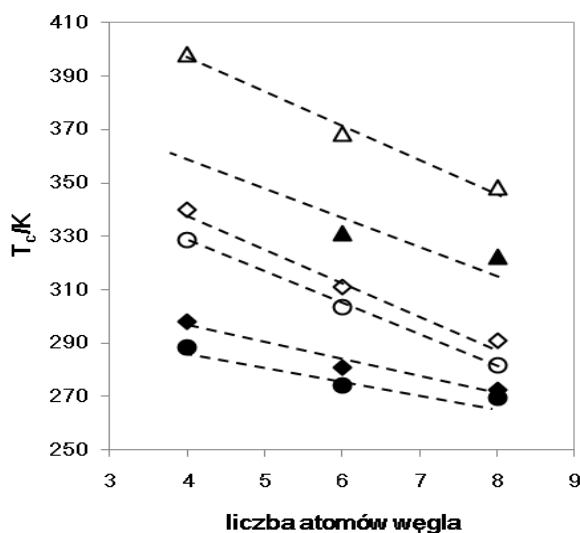
Rys.3.8.34 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_8mim][NTf_2]$  z etano-1,2-diolem (•), propano-1,2-diolem (♦), butano-1,2-diolem (▲), pentano-1,2-diolem (■), heksano-1,2-diolem (○) oraz oktano-1,2-diolem (◇)



Rys.3.8.36 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej 1,2-dioli w temp. 298,15K dla układu:  $[C_2mim][NTf_2]$ /1,2-diole (•),  $[C_4mim][NTf_2]$ /1,2-diole (■),  $[C_6mim][NTf_2]$ /1,2-diole (▲),  $[C_8mim][NTf_2]$ /1,2-diole (♦),  $[C_{10}mim][NTf_2]$ /1,2-diole (○). Symbolem  $C_2$  oznaczono etano-1,2-diol,  $C_3$ -propano-1,2-diol,  $C_4$ -butano-1,2-diol,  $C_5$ -pentano-1,2-diol,  $C_6$ -heksano-1,2-diol,  $C_8$ -oktano-1,2-diol

Również w przypadku cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  zmiana wzrostu liczby atomów węgla w grupie alkilowej łańcucha imidazoliowego z 8 na 2, skutkuje lepszą mieszalnością dla etano-1,2-diolu, a gorszą dla oktano-1,2-diolu. Zatem wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego diolu zmienia się typ interakcji pomiędzy diolem a cieczą jonową. Dwa skrajnie różniące się polarnością diole wykazują przeciwne zachowanie w przypadku mieszalności z bis(trifluorometylosulfonylo)imidkami. Etano-1,2-diol, jako najbardziej polarny alkohol, najlepiej miesza się z cieczą  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , z krótkim łańcuchem alkilowym w kationie imidazoliowym. Oktano-1,2-diol jest najlepiej mieszalny z cieczą zawierającą długi, mało polarny łańcuch alkilowy  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . W tym przypadku zmienia się typ oddziaływań, gdyż główną rolę zaczynają odgrywać oddziaływania van der Waalsa.

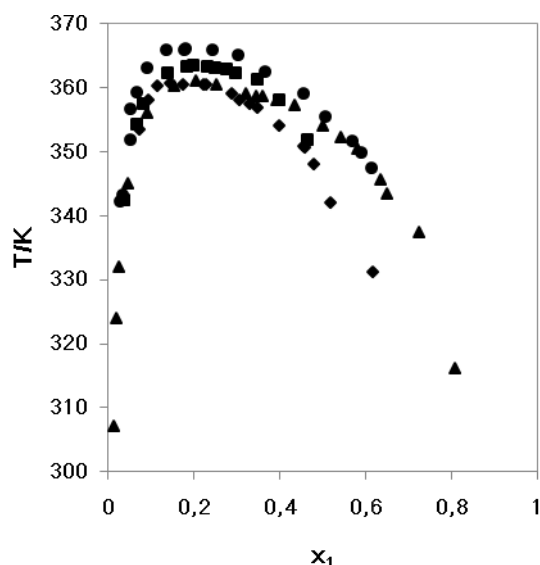
Niewątpliwie zastanawiające są minima na rysunku 3.8.30 oraz 3.8.36. Ich występowanie należy wyjaśnić analizując rodzaje oddziaływań pomiędzy cieczami jonowymi a diolami. Można przypuszczać, że wszystkie zjawiska fazowe w układzie składającym się z cieczy jonowej i diolu są wynikiem kilku oddziaływań w cieczy takich jak wiązanie wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, siły van der Waalsa. Właściwości etano-1,2-diolu są praktycznie całkowicie określone przez silne wiązania wodorowe, czyniące etano-1,2-diol strukturalnie podobnym do wody. Z tego też względu jego oddziaływanie i mieszalność z cieczami jonowymi są również zbliżone do tych, które były obserwowane dla wody. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, diole stają się mniej polarne, posiadają długie hydrofobowe łańcuchy i są mniej zdolne do oddziaływań z cieczami jonowymi poprzez wiązania wodorowe czy siły Kulombowskie. Zamiast tego coraz większą rolę zaczynają odgrywać siły van der Waalsa.



Rys.3.8.37 Zależność temperatury krytycznej mieszalności cieczy  $[\text{C}_{4,6,8}\text{mim}][\text{BF}_4]$  z butano-1,2-diolem (♦)<sup>(11)(13)</sup> i heksano-1,2-diolem (◇)<sup>(13)</sup>,  $[\text{C}_{4,6,8}\text{mim}][\text{PF}_6]$  z butano-1,2-diolem (▲) i heksano-1,2-diolem (Δ) oraz  $[\text{C}_{4,6,8}\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z butano-1,2-diolem (●) i heksano-1,2-diolem (○) od liczby atomów węgla w kationie imidazoliowym cieczy jonowej

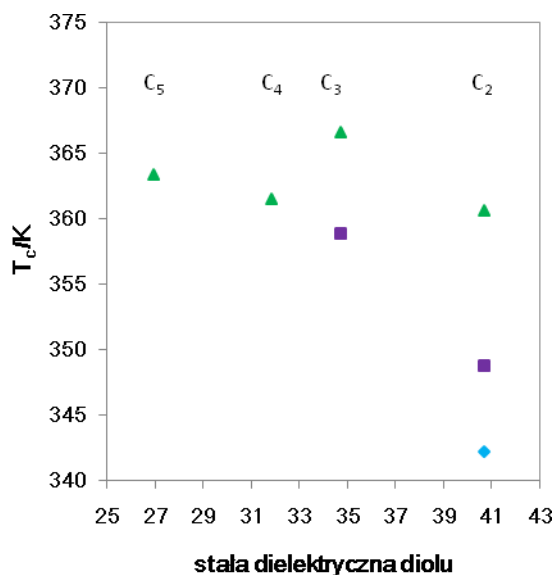
Porównując mieszalność cieczy jonowych różniących się długością łańcucha alkilowego z butano-1,2-diolem oraz heksano-1,2-diolem (rys.3.8.37), można zauważyć że w każdym przypadku są gorzej mieszalne z heksano-1,2-diolem. Butano-1,2-diol jest najlepszym rozpuszczalnikiem dla cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym o krótkim łańcuch bocznym kationu imidazoliowego. Najgorzej miesza się z cieczą  $[C_4mim][PF_6]$  heksano-1,2-diol. Zależności te czytelnie ukazują, że wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym imidazoliowego kationu cieczy jonowej, mieszalność polepsza się. Natomiast wzrost hydrofobowości 1,2-diolu, związany ze wzrostem długości łańcucha alkilowego (przy porównaniu butano-1,2-diolu z heksano-1,2-diolem), powoduje pogorszenie mieszalności z cieczami jonowymi.

### 3.8.3.4 Mieszalność z diolami terminalnymi (1,ω-diolami).

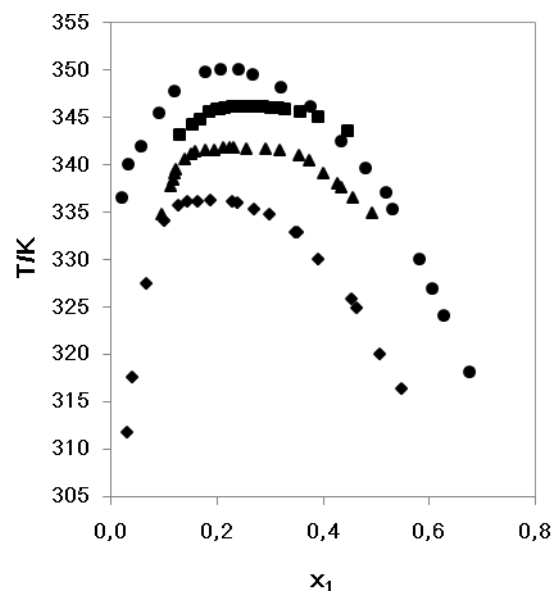


Rys.3.8.38 Diagramy fazowe mieszalności cieczy  $[C_8mim][PF_6]$  z etano-1,2-diolem (◊), propano-1,3-diolem (●), butano-1,4-diolem (▲), pentano-1,5-diolem (■)

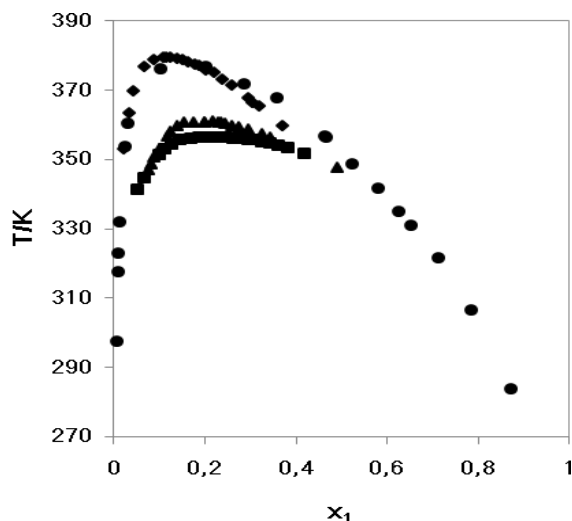
Rysunek 3.8.38 ukazuje krzywe mieszalności dla heksafluorofosforanu 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego z diolami posiadającymi grupę  $-OH$  w pozycji 1,ω. Są to tak zwane diole terminalne. W przypadku tego typu alkoholi efekt wpływu długości łańcucha alkilowego diolu na mieszalność nie jest już tak widoczny jak w przypadku 1,2-dioli. Różnice w górnej krytycznej temperaturze mieszalności tych dioli są raczej niewielkie, mimo że wykazują one dość znaczne różnice w polarności (rys.3.8.37). Najgorszym rozpuszczalnikiem dla cieczy  $[C_8mim][PF_6]$  jest propano-1,3-diol. Dobrze miesza się z tą cieczą etano-1,2-diol oraz butano-1,4-diol. Rysunek 3.8.39 obrazuje zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności cieczy  $[C_{4,6,8}][PF_6]$  od stałej dielektrycznej (w temp. 298,15K) 1,ω-dioli. Symbol  $C_2$  odpowiada etano-1,2-diolowi,  $C_3$ -propano-1,3-diolowi,  $C_4$ -butano-1,4-diolowi, natomiast  $C_5$ -pentano-1,5-diolowi.



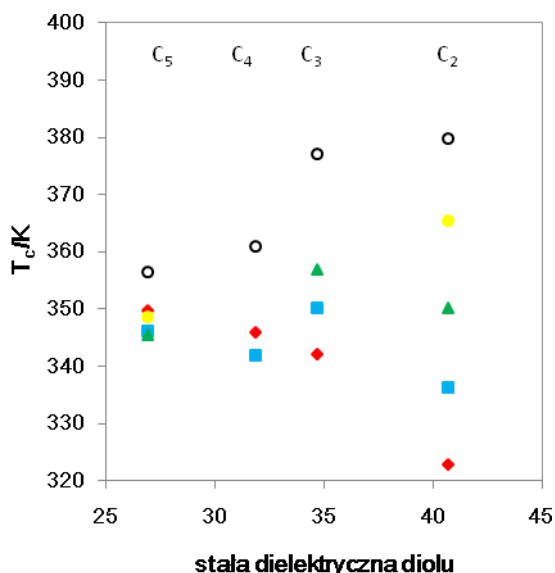
Rys.3.8.39 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej (w temp. 298,15 K) 1,ω -dioli dla układu: [C<sub>m</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/etano-1, 2 - diol (♦), [C<sub>m</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/etano-1,2-diol, propano-1,3-diol (■), [C<sub>m</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol i pentano-1,5-diol (▲)



Rys.3.8.40 Diagramy fazowe mieszalności cieczy [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z etano-1,2-diolem (♦)<sup>(11)</sup>, propano-1,3-diolem (●)<sup>(11)</sup>, butano-1,4-diolem (▲), pentano-1,5-diolem (■)



Rys.3.8.41 Diagramy fazowe mieszalności cieczy [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z etano-1,2-diolem (♦), propano-1,3-diolem (●)<sup>(118)</sup>, butano-1,4-diolem (▲), pentano-1,5-diolem (■).



Rys.3.8.42 Górna krytyczna temperatura mieszalności w zależności od stałej dielektrycznej w temp.298,15K 1,ω -dioli dla układu: [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/etano-1, 2-diol<sup>(12)</sup>,propano-1,3-diolem<sup>(118)</sup>,butano-1,4-diolem<sup>(119)</sup>pentano-1,5-diol(◆)  
[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/etano-1, 2 -diol<sup>(12)</sup>, propano-1,3-diol<sup>(12)</sup>,butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol(■), [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/etano-1, 2 -diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol(▲), [C<sub>8</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/etano-1,2-diol(C<sub>2</sub>), pentano-1,5-diol(●), [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]/etano-1, 2 -diol, propano-1,3-diol<sup>(118)</sup>,butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol(○)

Ciecze jonowe z anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> mieszają się z diolami terminalnymi podobnie do tych z anionem [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (rys.3.8.40 i 3.8.41). W przypadku cieczy [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] najlepszym rozpuszczalnikiem jest propano-1,3-diol. Z [C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] dobrze miesza się zarówno etano-1,2-diol jak i propano-1,3-diol i ich mieszalność z tą cieczą jest bardzo zbliżona.

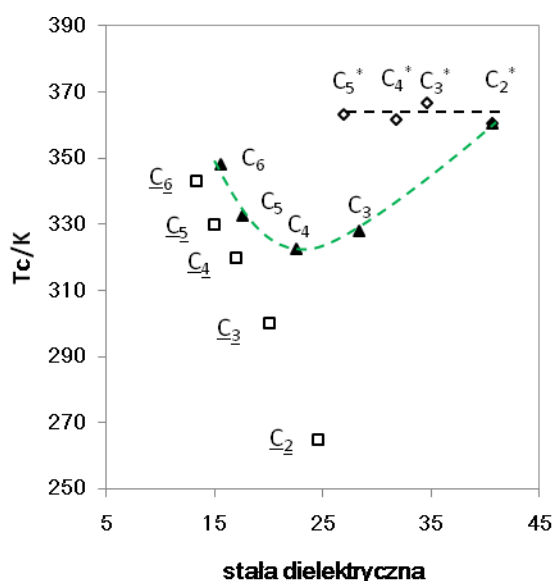
Rysunek 3.8.42 obrazuje zależność temperatury krytycznej mieszalności cieczy z anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> od stałej dielektrycznej dioli terminalnych (w temp.298,15K). Na rysunku symbolem C<sub>2</sub> oznaczono etano-1,2-diol, C<sub>3</sub>-propano-1,3-diol, C<sub>4</sub>-butano-1,4-diol, C<sub>5</sub>-pentano-1,5-diol. W przypadku cieczy z długim łańcuchem bocznym kationu cieczy jonowej-[C<sub>10</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], mieszalność nieznacznie pogarsza się wraz ze wzrostem polarności 1,ω-diolu (pomijając propano-1,3-diol, który miesza się najgorzej). Odwrotna zależność obserwujemy w przypadku cieczy z najkrótszym łańcuchem imidazoliowym, [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. W tym przypadku wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej 1,ω-diolu mieszalność polepsza się. Najniższą wartość górnej krytycznej temperatury mieszalności zaobserwowano dla etano-1,2-diolu.



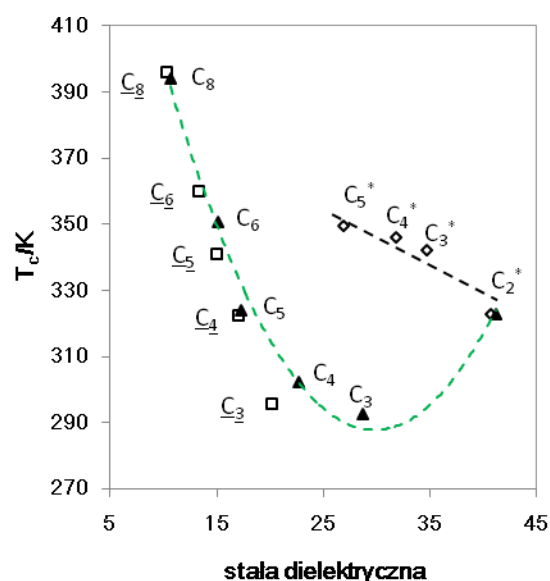
Widać również znaczącą różnicę w mieszalności omawianych cieczy jonowych z etano-1,2-diolem oraz pentano-1,5-diolem (rys.3.8.42). W przypadku etano-1,2-diolu mieszalność pogarsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego kationu cieczy jonowej i efekt ten jest bardzo wyraźny. Zwiększenie liczby atomów węgla w łańcuchu bocznym kationu imidazoliowego cieczy jonowej o 2 skutkuje pogorszeniem mieszalności o około 14-15K. Inaczej jest w przypadku mieszalności cieczy jonowych z anionem  $[\text{NTf}_2]^-$  oraz pentano-1,5-diolem. Różnice w mieszalności cieczy  $[\text{C}_2, \text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$  z pentano-1,5-diolem wynoszą zaledwie 4-5K. Nieco gorzej mieszalny jest pentano-1,5-diol z cieczą  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

### 3.8.4 Porównanie mieszalności omawianych cieczy jonowych z 1,2-diolami, 1,ω-diolami oraz alkoholami monohydroksylowymi.

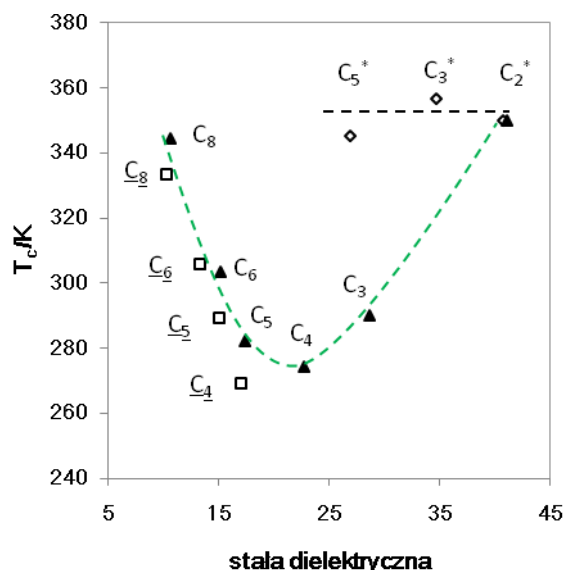
Omawiając otrzymane wyniki krzywych mieszalności prezentowanych cieczy jonowych z diolami, ważne jest porównanie ich z danymi dla alkoholi monohydroksylowych. Wiele wniosków dotyczących różnic w mieszalności cieczy jonowych z diolami i alkoholami monohydroksylowymi zostało już zaprezentowane w tej pracy. Analiza rysunków 3.8.42-3.8.44 prowadzi do konkluzji i daje możliwość precyzyjnego porównania mieszalności cieczy jonowych z alkoholami różniącymi się ilością grup-OH. oraz miejscem ich podstawienia.



Rys.3.8.42 Zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności badanych układów i stałej dielektrycznej dioli oraz alkoholi monohydroksylowych w temp.298,15K<sup>(137)</sup>. [C<sub>6</sub>mim][PF<sub>6</sub>] z 1,2-diolami: etano-1,2-diol (▲, C<sub>2</sub>), propano-1,2-diol (▲, C<sub>3</sub>), butano-1,2-diol (▲, C<sub>4</sub>), pentano-1,2-diol (▲, C<sub>5</sub>), heksano-1,2-diol (▲, C<sub>6</sub>). Z 1,ω-diolami: etano-1,2-diol (◊, C<sub>2</sub><sup>\*</sup>), propano-1,3-diol (◊, C<sub>3</sub><sup>\*</sup>), butano-1,4-diol (◊, C<sub>4</sub><sup>\*</sup>), pentano-1,5-diol (◊, C<sub>5</sub><sup>\*</sup>). Z alkoholami monohydroksylowymi<sup>(114)</sup>: etanol (□, C<sub>2</sub>), n-propanol (□, C<sub>3</sub>), n-butanol (□, C<sub>4</sub>), n-pentanol (□, C<sub>5</sub>), n-heksanol (□, C<sub>6</sub>)



Rys.3.8.43 Zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności badanych układów i stałej dielektrycznej dioli oraz alkoholi monohydroksylowych w temp.298,15K<sup>(137)</sup>. [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z 1,2-diolami: etano-1,2-diol (▲, C<sub>2</sub>)<sup>(11)</sup>, propano-1,2-diol (▲, C<sub>3</sub>), butano-1,2-diol (▲, C<sub>4</sub>), pentano-1,2-diol (▲, C<sub>5</sub>), heksano-1,2-diol (▲, C<sub>6</sub>). Z 1,ω-diolami: etano-1,2-diol (◊, C<sub>2</sub><sup>\*</sup>)<sup>(11)</sup>, propano-1,3-diol (◊, C<sub>3</sub><sup>\*</sup>)<sup>(118)</sup>, butano-1,4-diol (◊, C<sub>4</sub><sup>\*</sup>)<sup>(119)</sup>, pentano-1,5-diol (◊, C<sub>5</sub><sup>\*</sup>). Z alkoholami monohydroksylowymi<sup>(141)</sup>: etanol (□, C<sub>2</sub>), n-propanol (□, C<sub>3</sub>), n-butanol (□, C<sub>4</sub>), n-pentanol (□, C<sub>5</sub>), n-heksanol (□, C<sub>6</sub>)



Rys.3.8.44 Zależność górnej krytycznej temperatury mieszalności badanych układów i stałej dielektrycznej dioli oraz alkoholi monohydroksylowych w temp. 298,15 K<sup>(137)</sup>. [C<sub>6</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] z 1,2-diolami: etano-1,2-diol (▲, C<sub>2</sub>)<sup>(11)</sup>, propano-1,2-diol (▲, C<sub>3</sub>), butano-1,2-diol (▲, C<sub>4</sub>), pentano-1,2-diol (▲, C<sub>5</sub>), heksano-1,2-diol (▲, C<sub>6</sub>). Z 1,ω-diolami: etano-1,ω-diol (◊, C<sub>2</sub><sup>\*</sup>)<sup>(11)</sup>, propano-1,3-diol (◊, C<sub>3</sub><sup>\*</sup>), butano-1,4-diol (◊, C<sub>4</sub><sup>\*</sup>), pentano-1,5-diol (◊, C<sub>5</sub><sup>\*</sup>). Z alkoholami monohydroksylowymi<sup>(142)</sup>: etanol (□, C<sub>2</sub>), n-propanol (□, C<sub>3</sub>), n-butanol (□, C<sub>4</sub>), n-pentanol (□, C<sub>5</sub>), n-heksanol (□, C<sub>6</sub>)

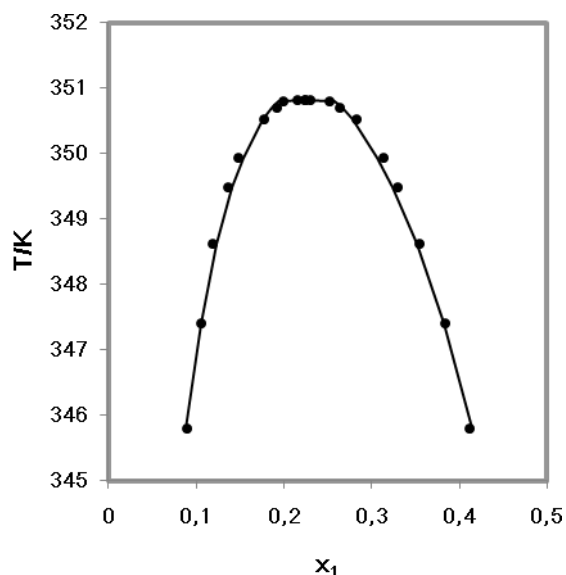
Wzrost liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym 1,2-diolu z 2 do 4 (rys. 3.8.42 i 3.8.44) lub z 2 do 3 (rys. 2.8.43), powoduje poprawę mieszalności z prezentowanymi cieczami jonowymi. Jest to związane z obniżeniem polarności danego 1,2-diolu. Następnie wzrost liczby atomów węgla w 1,2-diolu z 4 do 8 (rys. 3.8.42 i 3.8.44) lub z 3 do 8 (rys. 3.8.43) powoduje, że mieszalność pogarsza się. Jest to identyczna tendencja jak ta, którą obserwujemy dla alkoholi monohydroksylowych. W tym wypadku wraz ze wzrostem polarności n-alkoholu obserwujemy coraz niższe wartości górnej krytycznej temperatury mieszalności. Patrząc na powyższe rysunki, można zauważyć, że mieszalność bardziej polarnych 1,ω-dioli różni się znacznie od mieszalności 1,2-dioli i n-alkoholi. Górne krytyczne temperatury mieszalności dla 1,ω-dioli są wyższe niż dla odpowiadających im 1,2-dioli. W diolach posiadających grupy –OH w pozycji 1,ω, centralna, hydrofobowa część molekuly jest częściowo ekranowana przez silne oddziaływania dwóch grup hydroksylowych. To właśnie te oddziaływania są odpowiedzialne za np. znacznie wyższe temperatury wrzenia 1,ω-dioli niż odpowiadających im 1,2-dioli i n-alkoholi. Duża różnica jest również widoczna w wartości stałych dielektrycznych omawianych grup rozpuszczalników. Wraz ze wzrostem odległości pomiędzy grupami hydroksylowymi w molekułe 1-ω-diolu, jego stała dielektryczna maleje.

### 3.8.5 **P**rzykład korelacji równowagi ciecz-ciecz w wybranych układach za pomocą modelu NRTL.

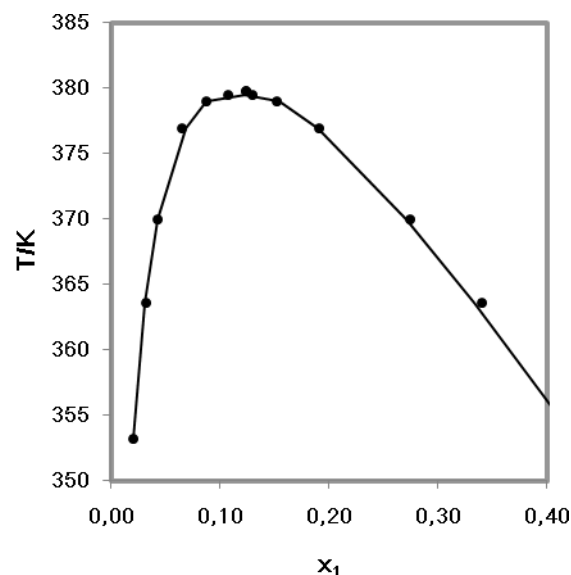
Poniżej przedstawiono wyniki korelacji trzech wybranych równowag ciecz-ciecz za pomocą równania NRTL. Równanie to jest szeroko wykorzystywanym równaniem korelacyjnym opartym na teorii stężenia lokalnego.

Tab.3.8.1 Wyniki korelacji danych eksperymentalnych w wybranych układach za pomocą modelu NRTL, ( $g_{12}-g_{22}=a_{12}+b_{12}T$ ); ( $g_{21}-g_{11}=a_{21}+b_{21}T$ ) oraz odchylenia standardowe  $\sigma_x$ ,  $\sigma_T$

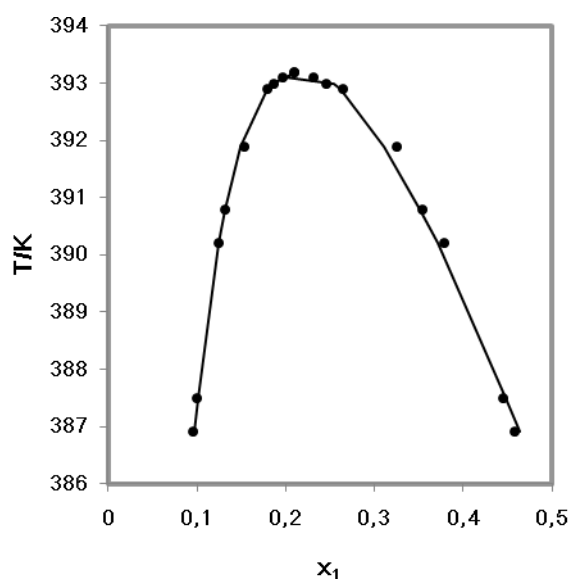
układ	$g_{12}-g_{22}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$		$g_{21}-g_{11}[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$		$\alpha$	$\sigma_x$	$\sigma_T[\text{K}]$
	$a_{12}$	$b_{12}$	$a_{21}$	$b_{21}$			
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/heksano-1,2-diol	-3185,40	-10,59	62219,55	-131,35	0,1	0,0004	0,01
[C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/etano-1,2-diol	28093,87	-82,94	4802,42	21,53	0,3	0,0006	0,01
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]/oktano-1,2-diol	91689,56	-253,72	-84002,64	260,96	0,1	0,0007	0,01



Rys.3.8.45 Równowaga ciecz-ciecz w układzie  $[C_2mim][NTf_2](1)$ /heksano-1,2-diol(2). (●) punkty doświadczalne, (—) korelacja równaniem NRTL



Rys.3.8.46 Równowaga ciecz-ciecz w układzie  $[C_{10}mim][NTf_2](1)$ /etano-1,2-diol(2). (●) punkty doświadczalne, (—) korelacja równaniem NRTL



Rys.3.8.47 Równowaga ciecz-ciecz w układzie  $[C_2mim][NTf_2](1)$ /oktano-1,2-diol(2). (●) punkty doświadczalne, (—) korelacja równaniem NRTL

Rysunki 3.8.45-3.8.47 przedstawiają przykład korelacji krzywych mieszalności trzech wybranych układów cieczy jonowych z diolami za pomocą równania NRTL. Jak widać równanie to bardzo dobrze opisuje krzywą eksperymentalną.

### 3.9 Podsumowanie

W pracy tej przedstawiono równowagi fazowe ciecz-ciecz w układach  $[C_{4,6,8}][PF_6]$ /dióle oraz  $[C_{2,4,6,8,10}][NTf_2]$ /dióle. Wyniki wyraźnie ukazują jak struktura zarówno cieczy jonowych jak i dioli wpływa na równowagi fazowe omawianych układów.

Istotny wpływ na mieszalność ma długość łańcucha alkilowego imidazoliowego kationu cieczy jonowej. Wykazano, że w przypadku krótkiego, polarnego etano-1,2-diolu górna krytyczna temperatura mieszalności rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego kationu danej cieczy jonowej zarówno w przypadku cieczy z anionem  $[PF_6]^-$ ,  $[NTf_2]^-$ , jak również  $[BF_4]^-$ <sup>(13)</sup>. W przypadku heksano-1,2-diolu zaobserwowano przeciwne zachowanie.

Zaobserwowano różnicę w mieszalności cieczy jonowych z diolami w zależności od rodzaju anionu cieczy jonowej ( $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[NTf_2]^-$ ). W etano-1,2-diolu, najlepszą mieszalność obserwujemy dla cieczy jonowych z anionem  $[BF_4]^-$ . Dużo gorzej mieszalne są ciecze z anionem  $[PF_6]^-$  i  $[NTf_2]^-$ , których mieszalność jest dość zbliżona. Dla krótszych łańcuchów węglowych:  $[C_2mim]^+$  i  $[C_4mim]^+$  mieszalność polepsza się w kierunku:



Mieszalność cieczy jonowych z dłuższym imidazoliowym łańcuchem bocznym ( $[C_6mim]^+$ ,  $[C_8mim]^+$  oraz  $[C_{10}mim]^+$ ) zmienia się inaczej. Tym razem najgorzej mieszalne są ciecze z anionem  $[NTf_2]^-$  a najlepiej z anionem  $[BF_4]^-$ .



Ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym inaczej mieszają się z heksano-1,2-diolem. Mieszalność w zależności od rodzaju anionu, polepsza się w innym kierunku niż w przypadku etano-1,2-diolu:



Niezwykle ważny wpływ na równowagi fazowe ciecz-ciecz w omawianych układach ma położenie drugiej grupy hydroksylowej w diolu. Analizując dane dotyczące mieszalności cieczy jonowych z anionem  $[PF_6]^-$  i  $[NTf_2]^-$  oraz izomerami propanodiolu można zauważyć, że w obu przypadkach najlepszym rozpuszczalnikiem jest propano-1,2-diol. Mieszalność pogarsza się w miarę wzrostu odległości pomiędzy grupami hydroksylowymi izomeru.

W przypadku izomerów butanodiolu mieszalność pogarsza się wraz ze wzrostem polarności danego izomeru butanodiolu. Omawiane ciecze jonowe są najlepiej mieszalne z najmniej polarnym izomerem- butano-2,3-diolem.

Wpływ długości łańcucha alkilowego 1,2-dioli na mieszalność z cieczami jonowymi ma inny przebieg niż w przypadku 1,ω-dioli i alkoholi monohydroksylowych. W przypadku 1,2-dioli mieszalność wzrasta w miarę zmniejszenia się liczby grup alkilowych w łańcuchu diolu aż do osiągnięcia minimum, a następnie górna krytyczna temperatura mieszalności wzrasta wraz ze wzrostem polarności diolu. Najbardziej polarnym diolem jest etano-1,2-diol, o strukturze zbliżonej do wody, stąd jego mieszalność z cieczami jonowymi ma inny przebieg niż w przypadku długiego, hydrofobowego heksano-1,2-diolu czy oktano-1,2-diolu.

W przypadku 1,ω-dioli wpływ długości ich łańcucha alkilowego na mieszalność z cieczami jonowymi nie jest tak widoczny jak w przypadku 1,2-dioli. Diole te mieszają się gorzej niż odpowiadające im 1,2-diole.

Prezentowane wyniki niewątpliwie ukazują, że równowaga pomiędzy hydrofobową a hydrofilową częścią diolu (a co za tym idzie różnica w polarności danego diolu) determinuje mieszalność omawianych układów.

Równanie NRTL, oparte na teorii stężenia lokalnego, bardzo dobrze opisuje punkty eksperymentalne trzech wybranych układów cieczy jonowych z diolami.

Wyniki tej pracy mogą być wykorzystane do planowania reakcji chemicznych przy użyciu wykorzystanych cieczy jonowych i dioli. Diole są niezwykle ważnymi chemicznymi składnikami leków, kosmetyków, paliw itp<sup>(143-145)</sup>. Mało polarne diole z długimi hydrofobowymi łańcuchami alkilowymi (heksano-1,2-diol, oktano-1,2-diol) mają właściwości nawilżające. Tradycyjne metody destylacji dioli z mieszanin wodnych wymagają dużego nakładu energii, z powodu ich wysokich temperatur wrzenia, a także silnych hydrofobowych właściwości. Prezentowane badania mogą być przydatne w celu wyizolowania diolu z danej mieszaniny za pomocą cieczy jonowej w metodzie ekstrakcji.

## 4. *Bibliografia*

1. J.M.Crosthwaite, M.J.Muldoon, J.K.Dixon, J. L.Anderson, J. F. Brennecke, J. Chem. Thermodyn., 37(2005)559
2. M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*,7(2000)1391-1398
3. J.S.Wilkes: A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem*, 4(2002)73-80
4. P.C.Ray, J.N.Rakshit: Nitrites of the alkylammonium bases: ethylammonium nitrite, dimethylammonium nitrite, and trimethylammonium nitrite. *J. Chem. Soc. Trans.*, 99(1911)1470-1475
5. P.Walden: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Russian Acad. Sci.*, (1914)405-422
6. F.H.Hurley, T.P.Wier, *J. Electrochem. Soc.*,98(1951)203-206
7. F.H.Hurley, patent USA: 4 446 331(1948); T.P.Jr.Wier and F.H.Hurley,patent USA: 4 446 349(1948);T.P. Jr.Wier; patent USA: 4 446 350,1948
8. S.D.Jones, G.E.Blomgren, *J. Electrochem. Soc.*,136(1898)424-427
9. K.R.Seddon: Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *Kinet. Catal.*, 37(1996)693-697
10. K.R.Seddon : Molten Salt Forum: Proceedings of 5th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (ed. H. Wendt) 53 Trans Tech Publications Zürich, 5:53, 1998



11. A.Makowska, E.Dyoniziak, A.Siporska, J.Szydłowski, J. Phys. Chem. B 114(2010) 2504-2508
12. A.Makowska, E.Sztank, J.Szydłowski, Fluid Phase Equilibria 314 (2012)140-145
13. A.Makowska, P.Papis, J.Szydłowski, J.Mol.Liq. 176(2012)86-92
14. C.Chippe, D.Pieraccini, J.Phys.Org.Chem., 18(2005)275-297
15. J.Pernak, Czwartorzędowe sole amoniowe, Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna, Poznań (2005)
16. J.Pernak, K.Sobaszekiewicz, J.Foksowicz-Flaczyk: Ionic liquids with symmetrical dialkoxymethyl-substituted imidazolium cations. Chem. Eur. J.,10(2004)3479-3485
17. J.Howarth, K.Hanlon, D.Fayne, P.McCormac: Moisture Stable Dialkylimidazolium Salts as Heterogeneous and Homogeneous Lewis Acids in the Diels-Alder Reaction. Tetrahedron Lett., 38(1997)3097-3100
18. W.L.Hough, M.Smiglak, H.Rodriguez, R.P.Swatloski, S.K.Spear, D.T.Daly, J. Pernak, J.E.Grisel, R.D.Carliss, M.D.Soutullo, J.H.Davis, Jr., R.D.Rogers, New J. Chem.,31(2007)1429-1436
19. H.D.Jr.Davies, P.A.Fox: Chem. Commun. (2003)1209
20. P.Wasserscheid, T.Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-Vch Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim, (2008)
21. K.Binnemans, Chem. Rev.,105(2005)4148-4204
22. J.D.Holbrey, K.R.Seddon, J. Chem. Soc.,Dalton Trans.,13(1999)2133-2140
23. C.M.Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, J. Mater. Chem.,8(1998)2627-2636
24. H.Olivier-Bourbigou, L.Magna, D.Morvan, Appl. Cat. A,373(2010) 1-56
25. J.Jacquemin, P.Husson, A.A.H.Padua, V.Majer, Green Chem., 8(2006) 172-180
26. J.Pernak, N.Borucka, F.Walkiewicz, B.Markiewicz, P.Fochtman, S. Stolte, S.Steudte, P.Stepnowski, Green Chem.,13(2011)2901-2910
27. P.Wasserscheid, T.Welton: Ionic liquids in synthesis. John Willey & Sons, New York, (2002)
28. A.Heintz, J.K.Leihmann, C.Wertz, J.Chem.Eng.5(2003)3943-3950
29. J.Kijeński, J.Polaczek: Polimery,49(2004) 669.
30. P.T.Anastas, J.B.Zimmerman: Environ. Sci. Technol. 37(2003)94.
31. A.Romero, A.Santos, J.Tojo, A. Rodríguez : Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. J. Hazard. Mater.,151(2008)268-273
32. K.M.Docherty, Ch.F.Kulpa :Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. Green Chem., 7(2005)185-189.

33. K.J.Kulacki, G.A.Lamberti: Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae. *Green Chem.*, 10(2008)104-110.
34. Ch.W.Cho, T.P.Thuy Pham, Y.Ch.Jeon, K.Vijayaraghavan, W.S.Choe, Y.S.Yun: Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*: effect of alkyl-chain length. *Chemosphere*, 69(2007)1003-1007.
35. Ch.W.Cho, Y.Ch.Jeon, T.P.Thuy Pham, K.Vijayaraghavan, Y.S.Yun: The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 71(2008)166-171.
36. A.S.Wells, V.T.Coombe, On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids. *Org. Process Res. Dev.*10(2006) 794–798.
37. S.Studzińska, B.Buszewski, Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.). *Anal. Bioanal. Chem.* 393(2009)983–990
38. S.Keskin, D.Kayrak-Talay, U.Akman, Ö Hortaçsu: A review of ionic liquids towards supercritical fluid application. *J. Supercrit. Fluids*,43(2007)150-180.
39. P.Luis, I.Ortiz,R. Aldaco, A.Irabien: A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC50) of ionic liquids. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 67(2007)423-429
40. Ch.W.Cho, T.P.Thuy Pham, Y.Ch.Jeon, Y.S.Yun: Influence of anion on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*. *Green Chem.*,10(2008)67-72.
41. K.J.Kulacki, G.A.Lamberti: Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae. *Green Chem.*,10(2008)104-110.
42. Ch.W.Cho, T.P.Thuy Pham, Y.Ch.Jeon, K.Vijayaraghavan, W.S.Choe, Y.S.Yun: Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*: effect of alkyl-chain length. *Chemosphere*, 69(2007)1003-1007.
43. C.Pretti, C.Chiappe, I.Baldetti, S.Brunini, G.Monni, L.Intorre: Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 72(2009)1170-1176.
44. M.T.Garcia, N.Gathergood, P.J.Scammells: Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chem.*,7(2005)9-14.
45. D.M.Costello, L.M.Brown, G.A.Lamberti: Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding. *Green Chem.*, 11(2009)548-553.
46. A.Latała, M.Nędzi, P.Stepnowski: Toxicity of imidazolium and pyrrolidinium based ionic liquids towards alga. *Bacillaria paxillifer* (a microphytobenthic diatom) and *Geitlerinema amphibium* (a microphytobenthic blue green alga). *Green Chem.*, 11(2009)1371-1376.
47. A.Latała, M.Nędzi, P.Stepnowski: Toxicity of imidazolium and pyrrolidinium based ionic liquids towards alga. *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (green algae) and

- Cyclotella meneghiniana, Skeletonema marinoi (diatoms). Green Chem., 11(2009)580-588
48. P.Bałczewski, B.Bachowska, T.Białas, R.Biczak, W.M.Wieczorek, A.Balińska: Synthesis and phytotoxicity of new ionic liquids incorporating chiral cations and/or chiral anions. J. Agric. Food Chem., 55(2007)1881-1892.
49. M.Petkovic, J.Ferguson, A.Bohn, J.Trindade, I.Martins, M.B.Carvalho, M.C.Leitão, C.Rodrigues, H.Garcia, R.Ferreira, K.R.Sedon, L.P.N.Rebelo, C.Silva Pereira: Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids. Green Chem., 11(2009)889-894.
50. M.Matzke, S.Stolte, K.Thiele, T.Juffernholz, J.Arning, J.Ranke, U.Welz-Biermann, B.Jastroff: The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an(eco)toxicological test battery. Green Chem., 9(2007)1198-1207
51. M.Matzke, S.Stolte, J.Arning, U.Uebers, J.Filser: Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat (Triticum aestivum) and cress (Lepidium sativum) as affected by different clays and organic matter. Green Chem., 10(2008)584-591.
52. M.Matzke, S. Stolte, J.Arning, U.Uebers, J.Filser J.: Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (Triticum aestivum) as affected by different clay minerals clay concentration. Ecotoxicology, 18(2009)197-203.
53. K.M.Docherty, Ch.F.Kulpa: Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. Green Chem., 7(2005)185-189.
54. K.Haerens, E.Matthijs, A.Chmielarz, B.Van der Bruggen: The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: a green alternative? J. Environ. Manage., 90(2009) 3245-3252
55. J.S.Wilkes, J.A.Levisky, R.A.Wilson, C.L.Hussey: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. Inorg. Chem., 21(1982)1263-1264
56. M.Kosmulski, C.Saneluta, K.Marczewska-Boczkowska: Niskotemperaturowe ciecze jonowe - ciekawostka laboratoryjna czy zapowiedź rewolucji technologicznej? Cz. 3 Zastosowanie w procesach elektrochemicznych. Przem. Chem., 81(2002)234-236
57. J.S.Wilkes, M.J.Zaworotko: Air and water stable 1-methyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 965(1992)
58. A.Lewandowski, M.Galiński: Carbon-ionic liquid double-layer capacitors. J. Phys. Chem. Solids., 65(2004)281
59. J.Pernak, A.Czepukowicz, R.Poźniak.: New ionic liquids and their antielectrostatic properties. Ind. Eng. Chem. Res., 40(2001)2379-2383
60. J.Pernak, I.Goc, A.Fojutowski: Protic ionic liquids with organic anion as wood preservative. Holzforschung, 59(2005)473-475

61. X.Li.Y.Geng, J.Simonsen , K.Li: Application of ionic liquids for electrostatic control in wood. *Holzforschung*, 58(2004)280-285
62. M.Galiński A.Lewandowski, I.Stępiak, *Electrochimica Acta*, 51(2006)5567-5580
63. M.Armand, F.Endres, D.R.MacFarlane, H.Ohno, B.Scrosati, *Nature Mater.*, 8(2009)621-629
64. P.Hapiot, C.Lagrost, *Chem. Rev.*, 108(2008)2238-2264
65. F.van Rantwijk, R.A.Sheldon, *Chem. Rev.*, 107(2007)2757-2785
66. T.L.Greaves, C.J.Drummond, *Chem. Rev.*, 108(2008)206-237
67. S.Pandey, *Anal. Chim. Acta.*, 556(2006)38-45
68. S.Zein El Abedin, M.Polleth, S.A.Meiss, J.Janek, F.Endres, *Green Chem.*, 9(2007)549-553
69. J.Pernak, *Przem. Chem.*, 89(2010)1499-1503
70. N.V.Plechko, K.R.Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 37(2008)123-150
71. J.P.Hallett, T.Welton, *Chem. Rev.*, 111(2011)3508-3576
72. M.J. Earle, S.P.Katdare, K.R.Seddon, *Org. Lett.*, 6(2004)707-710
73. E.Janus, I.Goc-Maciejewska, M.Łożyński, J.Pernak, *Tetrahedron Lett.*, 47(2006)4079-4083
74. T.L.Greaves, C.J.Drummond, *Chem. Rev.*, 108(2008)206-237
75. Q. Zhang, S.Zhang, Y.Deng, *Green Chem.*, 13(2011)2619-2637
76. R.Roszak, A.M.Trzeciak, J.Pernak, N.Borucka, *Appl. Cat.*, (2011)409-410, 148-155
77. X.Yang, Z.Fei, T.J.Geldbach, A.D.Phillips, C.G.Hartinger, Y.Li, P.J.Dyson, *Organometallics*, 27(2008)3971-3977
78. M.Meciarova, M.Cigan, S.Toma, A.Gaplovsky, *Eur. J. Org. Chem.*, 26(2008)4408-4411
79. V.I.Parvulescu, C.Hardacre, *Chem. Rev.*, 6(2007)2615-2665
80. M.A.P.Martins, C.P.Frizzo, D.N.Moreira, N.Zanatta, H.G.Bonaccorso, *Chem. Rev.*, 108(2008)2015-2050
81. A.Chrobok, *Tetrahedron*, 66(2010)6212-6216
82. K.Przybysz , A.Cieniecka-Rosłonkiewicz, „Ionic Liquids and Paper”, *Ind.Eng.Chem. Res.* (2005)4599-4604
83. H.Ohno, Y.Fukaya, *Chem. Lett.*, 38(2009)2-7
84. H.Wang, G.Gurau, R.D.Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, 41(2012)1519-1537
85. Techniki separacyjne, P.Stepniowski, E.Synak, B.Szafranek, Z.Kaczyński, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego  
([http://www.chem.univ.gda.pl/zas/dydaktyka/skrypty/Techniki\\_separacyjne.pdf](http://www.chem.univ.gda.pl/zas/dydaktyka/skrypty/Techniki_separacyjne.pdf))
86. N.Borucka, B.Markiewicz, J.Pernak, *Przem.Chem.*, 89(2010)1397-1401

87. K.Binnemans, *Chem. Rev.*, 107(2007)2592-2614
88. M.Zaidlewicz, J.Cytarska, A.Dzielendziak, M.Ziegler-Borowska: Synthesis of boronated phenylalanine analogues with a quaternary center for boron neutron capture therapy. *Arcivoc* 3(2004)11–21
89. A.Wolan, M.Zaidlewicz: Synthesis of aryloboronates by the palladium catalysed cross-coupling reaction in ionic liquids. *Org. Biomol. Chem.* 1(2003)3274–3276
90. P.Majewski, A.Pernak, M.Grzymisławski, K.K.Iwanik, J.Pernak: Ionic liquids in embalming and tissue preservation. Can traditional formalin- fixation be replaced safely? *Acta Histochem.*, 105(2003)135-142
91. A.Pernak, K. Iwanik, P.Majewski, M.Grzymisławski, J.Pernak: Ionic liquids as an alternative to formalin in histopathological diagnosis. *Acta Histochem.*, 107(2005)149-156, 2005.
92. D.F.Evans, A.Yamouchi, G.J.Wei, V.A.Bloomfield, *J. Phys. Chem.*, 87(1983)3537
93. C.K.Lee, H.W.Huang, I.J.B. Lin, *Chem. Commun.*, 19(2000)1911
94. <http://portal.uni-freiburg.de/molchem/research/ionicliq/synthesis>
95. Y.Shen, Y.Zhang, D.Han, Z.Wang, D.Kuehner, L.Niu *L: Talanta* 78 (3)(2009)805-8
96. J.Dupont, C.S.Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F.de Souza; *Org.Synth., Coll.* 10(2004)184; 79(2002)236
97. J. Fuller, R.T.Carlin, H.C.DeLong, D.Haworth, *Chem. Commun.*, 3(1994)299
98. K.R.Seddon, A.Stark, M.J.Torrees; *Pure Appl. Chem.* 72(2000)2275-2287
99. Y.Pei, J.Wang, L.Liu, K.Wu, Y.Zhao., *J. Chem. Eng. Data* 52 (5)(2007)2026–2031
100. C.T.Wu, K.N.Marsh, A.V. Deev, J.A. Boxall, *J. Chem. Eng. Data* 48(2003)486–491.
101. J.L.Anthony, E.J.Maginn, J.F.Brennecke, *J.Phys.Chem.* 105(2001)10942
102. D.S.H.Wong, J.P. Chen, J.M.Chang, C.H.Chou, *Fluid Phase Equilib.* 194-197(2002)1089
103. L.P.N.Rebelo, V.Najdanovic-Visak, Z.P.Visak, M.Nunes da Ponte, J.Szydłowski, C.A.Cordeirina, J.Troncoso, L.Romani, J.M.S.S Esperanca, H.J.R.Guedes, H.C. de Sousa, *Green Chem.* 6(2004)369
104. V.Najdanovic-Visak, J.M.S.S. Esperanca, L.P.N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, H.J.R. Guedes, K. R. Seddon, J.Szydłowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4(2002)1701
105. A.Heintz, J.K.Lehmann, C.Wertz, *J.Chem.Eng.Data* 48 (2003)472-474
106. A.Heintz, J.K. Lehmann, C.Wertz, J.Jacquemin, *J.Chem.Eng.Data* 50(2005)956-960
107. U.Domańska, A.Marciniak, *J.Phys.Chem. B* 108(16)(2004)2376-2382
108. V. Najdanovic-Visak, J.M.S.S Esperanca, L.P.N. Rebelo, M.Nunes da Ponte, H.J.R. Guedes, K.R. Seddon, H.C. de Sousa, J. Szydłowski, *J. Phys. Chem. B* 107(2003) 12797
109. Ch.Wertz, A. Tschersich, J.K.Lehmann, A.Heintz, *J.Mol. Liq.*, 131-132(2007)2-6

110. V.R.Vale, B.Rathke, S.Will, W.Schröer, J.Chem.Eng.Data,56(2011)1330-1340
111. J.Lachwa,P.Morgado,J.M.S.S.Esperanca,H.J.R.Guedes,J.N.C.Lopez,L.P.N.Rebelo,J.Chem.Eng.Data,51(2006)2215-2221
112. A.B.Pereiro,F.J.Deive,A.Rodriguez,D.Ruivo,J.N.C.Lopes,J.M.S.S.Esperanca,L.P.N.Rebelo,J.Psych.chem.B,114(2010)8978-8985
113. J.M.Crosthwaite, N.V.K.Sudhir, S.N.V.K.Aki, E.J.Maginn, J.F.Brennecke, J.Phys.chem.B., 108(2004)513-5119
114. M.Wagner, O.Stanga, W.Schröer, Phys.Chem.Chem.Phys. 5(2003)3943-3950
115. M.Wagner, O.Stanga, W.Schröer, Phys.Chem.Chem.Phys. 6(2004)4421-4431
116. A. Heintz, D.Klasen, J.K.Lehmann, C.Wertz, J.Solution Chem. 34(2005)1135
117. B.Juan,J.Pan, X.Shuqian, M.Peisheng, J.Chem.Eng. Data,56 (11)(2011)3963–3970
118. C.A.S. Trindade, Z.P.Visak, R.Bogiel-Łukasik, E.Bogiel-Łukasik, M.Nunes da Ponte, Ind.Eng.Chem.Res.49(2010)4850-4857
119. A.Forte, E.Bogiel-Łukasik, R.Bogiel-Łukasik, J.Chem.Eng.Data 56(2011)2273-2279
120. M.B.Shiflett, A.Yokozeki, J.Chem.Eng. Data 52(2007)1302-1306
121. U.Domańska, A.Marciniak, J.Chem.Thermodyn.37(2005)577
122. <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation06/CD-proceedings/paper054.pdf>
123. W.Ufnalski, Równowagi i diagramy fazowe.,PW, 2008
124. D.W.Oxtoby, H.Methiu: Phys.Rev.Lett.36(1976)1092
125. D.W.Oxtoby: Phys.Rev. (1977)nr.A15,s.1251
126. G.M.Wilson, J.Am.Chem.Soc.86(1964)127
127. H.Renon, J.M.Prausnitz, AIChE J.14(1968)135
128. D.S.Abrams, J.M.Prausnitz, AIChE J. 21(1975)176
129. R.L.Scott, J.Chem.Phys.25(1956)193
130. I.Negata, Y.Nakamiya, K.Katoh, J.Koyabu,Thermochim.Acta.45(1981)23
131. G.Mauer, J.M.Prausnitz, Fluid Phase Equilib.2(1978)9.
132. J.M.Crosthwaite, S.N.V.K.Aki, E.J.Maginn, J.F.Brennecke, J.Phys.Chem.108(2004)5113-5119
133. M.G.Freire, C.M.S.S.Neves, P.J.Carvalho, R.I.Gardias, A.M.Fernandes, I.M.Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P.Couthino, J.Phys.Chem.B 111(2007)13082-13089
134. J.M.Crosthwaite, S.N.V.K.Aki, E.J.Maginn, J.F.Brennecke, Fluid Phase Equilib.228-229(2005)73-82303-309
135. U.Domańska, A.Pobudkowska, F.Eckert, J.Chem.Thermodyn.38(2006)685-695

136. K.Sahandzhieva, D.Tuma, S.Breyer, A.P.S.Camps, G.Mauer, J.Chem.Eng.Data 51(2006)151-155
137. Landolt-Börnstein IV/17:Static Dielectric Constant of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, SpringerMaterials-The Landolt- Börnstein Database (<http://www.springermaterials.com>),Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,2008.
138. L.P.N.Rebelo, J.N.C. Lopes, J.M.S.S.Esperanca, H.J.R.Guedes, J.Lechwa, V.Najdanowic-Visak, Z.P.Visak, Acc.Chem.Res.2007,40,114-1121
139. ChemBlink, Online Database of chemicals from Around the World:<http://www.chemblink.com/products/1117-86-8.htm>
140. C.Reichardt,Chem.Rev:1994,94,2319-2358
141. V.R.Vale, S.Will, W.Schröer, B.Rathke, Chem.Phys.Chem. 13(2012)1860-1867
142. V.R.Vale, B.Rathke, S.Will, W.Schröer, J. Chem. Eng. Data, 56, 2011,1330-1340
143. T.Hass, B.Jaeger, R.Weber, S.F.Mitchell, C.F.King, Applied Catalysis A: General 280(2005)83-88
144. S.Y.Lee, S.H.Hong, S.H.Lee, S.J.Park, Macromolecular Bioscience 4(2004)157-164
145. Z.I.Xiu, A.P.Zeng, Applied Microbiology and Biotechnology 78(2008)917-926